Ueber Eisen-Acetylaceton-Pyridin-Verbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen natur-wissenschaftlichen Fakultät

der

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT

zu Tübingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Edmund Bässler

aus **Finsterlohr,** OA. Mergentheim (Württ.).

1918.

A. Oelschläger'sche Buchdruckerei, Calw.

Von der Fakultät angenommen am 30. Juni 1916.

Referent: Prof. Dr. **W. Wislicenus.**

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548026_0107

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des

Herrn Professor Dr. R. F. Weinland

im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. R. F. Weinland, herzlich zu danken für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit, ebenso für die vielseitige wissenschaftliche und persönliche Anregung und Förderung, die ich während meiner Studien- und Assistentenzeit durch ihn erfahren durfte.

Auch ist es mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstand des chemischen Instituts Tübingen,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus,

für das mir stets bewiesene Wohlwollen während meiner Studien- und Assistentenzeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Allgemeiner Teil 22

Experimenteller Teil 37

violettes Chlorid 37

rotviolettes Chlorid 42

rotviolettes Chlorid 46

rotviolettes Tetrachlorid 48

rotes Tetrachlorid 49

rotes Dichlorid 51

Chloridrhodanid 52

Oktorhodanid 54

Tetrarhodanid 55

Dirhodanid 57

Rhodanidacetat 58

Einleitung.

Für eine grosse Zahl anorganischer Verbindungen, man kann fast sagen, für ihre Mehrzahl, lassen sich auf Grund der Valenzen, die man den sie zusammensetzenden Elementen gewöhnlich zuschreibt, keine Konstitutionsformeln aufstellen. Es gehören hierzu sämtliche Hydrate, eine sehr grosse Anzahl Doppelsalze, die ganze Klasse der Metallammoniakverbindungen, ferner die schon früher als Komplexe bezeichneten Verbindungen vom Typus des Ferrocyankaliums, sodann die Additionsverbindungen von Alkohol, Aether, des weiteren die sauren Salze einbasischer Säuren, wie die sauren Jodate und die sauren Nitrate, und noch viele andere. Kekulé, der den Begriff der Wertigkeit schuf und mit ihm die unbegrenzte Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen in ein System zu bringen vermochte, fasste diese Verbindungen als Molekülverbindungen auf, indem er annahm, dass die Verbindung gleichsam aus zwei Molekülen bestehe, die durch Kräfte, welche die sie zusammensetzenden Atome über ihre abgesättigte Valenz hinaus noch zu äussern vermöchten, zusammengehalten würden. Er schrieb die Moleküle, aus denen derartige Verbindungen bestehen, nebeneinander mit einem Punkt oder einem Plus-Zeichen, z.B. das Doppelsalz Goldchlorid-Natriumchlorid.

$$Au\,Cl_3 + Na\,Cl\,.$$

Er liess es vollständig frei, welche Atome in diesen Verbindungen es seien, die jene Vereinigung der beiden Moleküle

bewirkten. Diese Formulierung wurde dem Verhalten derjenigen Körperklassen gerecht, welche z. B. in wässriger Lösung in der Tat die Reaktionen der sie zusammensetzenden Verbindungen zeigten. Hierher gehören die Doppelsalze vom Typus des Karnallits, des Mohr'schen Salzes und manche Ammoniakadditionsverbindungen und dergleichen. Bei anderen Doppelsalzen jedoch, und besonders bei zahlreichen Ammoniakadditionsverbindungen, gab diese Formulierung nicht nur ein unbefriedigendes, sondern sogar ein unrichtiges Bild vom Verhalten der betreffenden Verbindung. Zwei typische Fälle dieser Art sind von Doppelsalzen das Kaliumplatinchlorid und von Metallammoniakverbindungen unter zahlreichen anderen das Hexamminkobaltichlorid. Diese beiden Verbindungen würden nach Kekulé folgendermassen zu formulieren sein:

$$Pt\,Cl_4 + 2\,K\,Cl$$
$$Co\,Cl_3 + 6\,NH_3$$

Mit dieser Formulierung des Kaliumplatinchlorids stimmt überein, dass man die beiden Moleküle Kaliumchlorid durch zwei Moleküle Natriumchlorid oder ein Molekül Calciumchlorid ersetzen kann. Dagegen würde man erwarten, dass in seiner wässrigen Lösung durch Silbernitrat entweder alle sechs Chloratome oder doch jedenfalls die zwei der beiden Chlorkaliummoleküle gefällt würden. Dies ist aber nicht der Fall, sondern Silbernitrat fällt vielmehr das neue gelbe Doppelsalz:

$$Pt\,Cl_4 + 2\,Ag\,Cl\ .$$

Es werden also bei dieser Reaktion lediglich die zwei Kaliumatome durch zwei Silberatome ersetzt. Bei der Kekulé'schen Formulierung müsste man sich vorstellen, dass in der wässrigen Lösung aus den zwei Molekülen Kaliumchlorid zwei Moleküle Chlorsilber entstehen, welche sich sogleich mit dem unveränderten Moleküle $PtCl_4$ zu dem neuen

Doppelsalz verbinden. Hierbei muss aber die für ein Metallchlorid, nämlich das Platintetrachlorid,

$$Pt\,Cl_4,$$

ganz ungewöhnliche Annahme gemacht werden, dass in seiner wässrigen Lösung durch Silbernitrat kein Chlor gefällt wird. Vom Platintetrachlorid existiert fernerhin eine Additionsverbindung mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff. Diese ist ganz beständig und bleibt beim Verdampfen der wässrigen Lösung unverändert zurück. Versetzt man ihre wässrige Lösung mit Silbernitrat, so erhält man dieselbe Verbindung wie oben aus der wässrigen Lösung des Kaliumplatinchlorids. Dies macht den Eindruck, als hätte man es mit einer Säure zu tun, die ein schwerlösliches Silbersalz bildet, wie man etwa aus Chromsäure oder Kaliumchromat mit Silbernitrat Silberchromat bekommt. Die Chlorwasserstoffadditionsverbindung des Platintetrachlorids würde hiernach der Chromsäure:

$$Cr\,O_4\,H_2$$

entsprechen und das Kaliumchloriddoppelsalz dem Kaliumchromat:

$$K_2\,Cr\,O_4\ .$$

$Cr\,O_4\,H_2$	$Pt\,Cl_6\,H_2$
$Cr\,O_4\,K_2$	$Pt\,Cl_6\,K_2$

Dem entspricht auch das Verhalten dieser Verbindungen in elektro-chemischer und physikalisch-chemischer Hinsicht durchaus. Leitet man einen elektrischen Strom durch eine wässrige Lösung von Kaliumchromat oder Chromsäure, so wandern im primären Vorgang die Kalium- oder Wasserstoffatome als Ionen an die Kathode, der Säurerest CrO_4 an die Anode. Dasselbe ist nun auch bei der Platinchloridchlorwasserstoffverbindung und bei dem Kaliumplatinchlorid der Fall. Es wandert, wie W. Hittorf 1858 zuerst feststellte, nicht, wie man nach der

Kekulé'schen Formulierung erwarten sollte, Chlor an die Anode, sowie Platin und Kalium an die Kathode, sondern zur Anode wandert ein Ion, welches aus einem Platinatom und sechs Chloratomen zusammengesetzt ist, also genau entsprechend dem Verhalten der Chromsäure und der Chromate. Diese Uebereinstimmung zwischen Kaliumplatinchlorid und Kaliumchromat besteht auch in Beziehung auf die elektrische Leitfähigkeit. Die Werte für die molekulare Leitfähigkeit für beide Salze, sowie zum Vergleich auch für Kaliumsulfat bei verschiedenen Verdünnungen und bei 25° sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Dabei bedeutet v die Liter Wasser, in denen ein Molekül gelöst ist und μ die molekulare Leitfähigkeit.

	$Pt\ Cl_4 + 2\ KCl$[1])	$K_2\ Cr\ O_4$[2])	$K_2\ SO_4$[1])
v	μ	μ	μ
64	217	242	232
128	229	255	246
256	238	264	257
512	245	269	265
1024	251	270	273

Wie man sieht, sind die Werte beim Kaliumplatinchlorid durchaus von derselben Grössenordnung wie diejenigen des Kaliumchromats und des Kaliumsulfats. Es ist dies die molekulare Leitfähigkeit, wie sie Elektrolyte zeigen, welche in drei Ionen zerfallen können. Die Unterschiede in der Leitfähigkeit rühren von der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der in Frage kommenden Anionen her.

Ich führe noch die Werte für ein anderes derartiges Salz, Magnesiumbromid, an, und zur Veranschaulichung, welche molekulare Leitfähigkeit ein in zwei Ionen und ein

---

[1]) P. T. Walden. Z. physik. Chem. **2**, 49. 1888.
[2]) Ebenda **1**, 529. 1887.

in vier Ionen zerfallendes Salz aufweist, zugleich die entsprechenden Werte für Kaliumchlorid und Aluminiumchlorid:

	$Mg\ Br_2$[1])	KCl[2])	$Al\ Cl_3$[3])
v	μ	μ	μ
64	204	131	321
128	215	134	342
256	223	137	371
512	230	139	393
1024	235	140	414

Nach der Grösse der molekularen Leitfähigkeit kann also kein Zweifel darüber sein, dass das Kaliumplatinchlorid sich so verhält wie eine Verbindung, die in wässriger Lösung in drei Ionen zerfällt.

Wie die elektrische Leitfähigkeit, so zeigt auch die Erniedrigung des Gefrierpunktes an, in wieviel Ionen die betreffende Verbindung zerfällt. Für diese Untersuchung ist das schwerlösliche Kaliumplatinchlorid nicht geeignet. Die Gefrierpunktserniedrigung wurde bei Lösungen von Natriumplatinchlorid bestimmt. Die erhaltene Depression ist wiederum so gross, wie sie einem Salze entspricht, das in drei Ionen zerfallen kann.

Sowohl das chemische Verhalten des Kaliumplatinchlorids, wie die Art der Ionen, in welche es zerfällt, und ferner die elektrolytische Leitfähigkeit und die Gefrierpunktserniedrigung seiner wässrigen Lösung führen zum Schluss, dass es in wässriger Lösung in drei Ionen zerfällt und zwar in die beiden Kationen Kalium und das Anion $Pt\ Cl_6$. Dieses entspricht beim Kaliumsulfat dem Anion So_4, beim Kaliumchromat dem Anion CrO_4. Es waren besonders die Untersuchungen Hittorfs, welche dazu führten, dass man bei

[1]) P. T. Walden. Z. physik. Chem. **1**, 529. 1887.
[2]) Ostwald. Ebenda **1**, 74. 1887.
[3]) Ley. Ebenda **30**, 245. 1901.

den anorganischen Verbindungen, wenn es sich um die Ermittlung ihrer Constitution handelt, fürs erste feststellt, ob sie in wässriger Lösung dissoziiert sind oder nicht, und im ersteren Falle, in welche Ionen sie zerfallen. Diesen Zerfall des Kaliumplatinchlorids in drei Ionen bringt aber die Kekulé'sche Formulierung:

$$Pt\ Cl_4 + 2\ K\ Cl$$

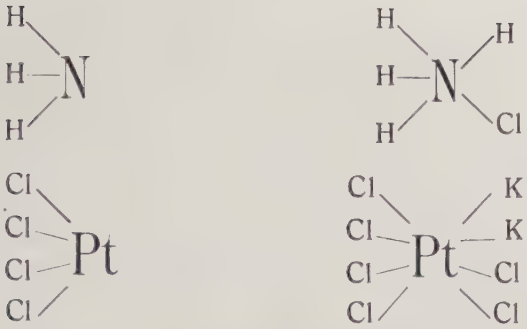
nicht zum Ausdruck. Nach ihr würde man erwarten, dass die Verbindung in wässriger Lösung zerfällt in zwei Moleküle Chlorkalium, welche vier Ionen geben, und in Platintetrachlorid, von dem als einem Metallchlorid vorauszusetzen wäre, dass es seinerseits wieder in Chloranionen und Platinkationen zerfällt. Ein Molekül Kaliumplatinchlorid müsste hiernach mindestens sechs Ionen geben und eine entsprechende Leitfähigkeit besitzen. Dies trifft aber nicht zu. Die Leitfähigkeit ist viel kleiner. Dasselbe gilt für die Gefrierpunktserniedrigung.

Die aus dem im Obigen beschriebenen Verhalten abgeleitete Konstitutionsformel muss veranschaulichen, dass die Verbindung in das Anion $Pt\ Cl_6$ und in zwei Kaliumionen zerfällt. Es ist üblich, ein zusammengesetztes Ion in eckige Klammern zu schreiben. Hiernach würde die folgende Formulierung dem Verhalten des Kaliumplatinchlorids gerecht werden:

$$\left[Pt\ Cl_6 \right] K_2$$

Es frägt sich nunmehr, durch welche Valenzen das Anion $Pt\ Cl_6$ zusammengehalten wird.

Eine frühere Annahme hierüber war, dass das Platin, wenn das Platintetrachlorid sich mit Chlorkalium verbindet, seine Valenz erhöht, wie der dreiwertige Stickstoff im Ammoniak, wenn er sich mit Salzsäure verbindet, fünfwertig wird. Das Platin würde entsprechend achtwertig:



Bei dieser Formulierung der Doppelsalze mit Erhöhung der Valenz des negativen Metallatoms stösst man auf Schwierigkeiten, wenn man sie konsequent durchführen will. Denn dann wird das Eisen im Kaliumferrocyanid zehnwertig, im Kaliumferricyanid neunwertig, obgleich das Eisen im letzteren Salz in einer höheren Oxydationsstufe sich befindet als im ersteren. Mit einer Oxydation ist aber ganz allgemein eine Erhöhung der Valenz verknüpft und nicht eine Verminderung. Ausserdem führt diese Formulierung zur Annahme unwahrscheinlich hoher Wertigkeiten, wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, und wie sich noch an einem Doppelsalz des Antimonchlorids, nämlich:

$$Sb\ Cl_3\ ,\ +\ 2\ K\ Cl$$

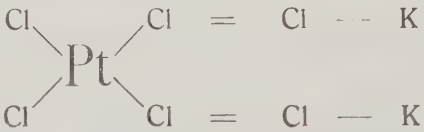
zeigt, in welchem das Antimon siebenwertig wäre. Ebenso wäre aber das Antimon siebenwertig in dem Doppelsalz:

$$Sb\ Cl_5\ +\ K\ Cl\ .$$

Endlich würde es ein ungewöhnlicher Vorgang sein, dass, wenn ein Atom eines Leichtmetalles sich mit einem Schwermetall verbunden hat, wie nach dieser Annahme die Kaliumatome im Kaliumplatinchlorid mit dem Platin, dass dann in wässriger Lösung die Kaliumatome als Ionen abdissoziieren. Eine solche Ionisation findet immer nur bei Verbindungen statt, welche aus Metallatom und gewissen Metalloïden (Halogenen) oder Metallatom und Säurerest be-

stehen. Die Annahme derartig gesteigerter Valenzen des Schwermetallatoms kann daher als unzutreffend gelten.

Ein anderer Versuch, zu Konstitutionsformeln derartiger Doppelsalze zu gelangen, bestand darin, nicht die Wertigkeit des Zentralatoms, wohl aber diejenige einiger Chloratome zu erhöhen. Im Kaliumplatinchlorid z. B. wurden hiernach vier Chloratome als dreiwertig angenommen und ausserdem je zwei untereinander verbunden, wie es die folgende Formulierung veranschaulicht:

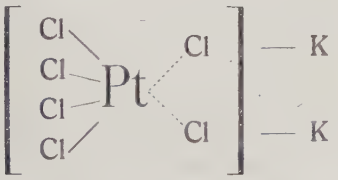


Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass diese Formel zweierlei Chloratome enthält; indessen findet man keinen Unterschied bei den sechs Chloratomen der Verbindung. Sodann ist die Annahme von dreiwertigem Chlor in einer derartigen Verbindung zum mindesten sehr gezwungen. Endlich wird die kettenförmige Verknüpfung von Chloratomen sonst niemals beobachtet. Auch diese Constitutionsformeln haben daher nicht befriedigt.

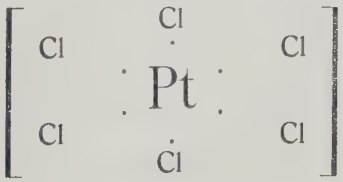
Ungleich fruchtbarer und mit dem Verhalten der Verbindung durchaus in Uebereinstimmung ist dagegen eine Annahme, die A. Werner 1891 gemacht und seitdem auf alle oben Seite 1 angeführten Verbindungsklassen, für die mit den gewöhnlichen Valenzen keine Constitutionsformeln aufgestellt werden können, mit grösstem Erfolg ausgedehnt hat. Es ist die Annahme, dass die Elemente, wenn sie ihre Hauptvalenzen abgesättigt haben, noch Nebenvalenzen zu äussern vermögen. Der Name „Nebenvalenzen“ könnte zur Meinung verleiten, als treten solche Valenzen ausser den andern, d. h. nebenher auf. Es ist aber geradesogut möglich, dass die Atome erst zu ihnen befähigt werden, wenn sie ihre Hauptvalenzen abgesättigt haben. Es ist daher ebenso berechtigt und vielleicht anschaulicher, die Hauptvalenzen als

primäre, die Nebenvalenzen als secundäre Valenzen zu bezeichnen.

Wieviel Nebenvalenzen äussert nun das Platinatom im Kaliumplatinchlorid? Hierzu ist zunächst zu bemerken, dass ihre Anzahl jeweils für das vorliegende complexe Anion oder Kation festgestellt wird. Die in wässriger Lösung abdissoziierenden Metalle oder Säurereste sind stets durch Hauptvalenzen mit einem der Atome des komplexen Ions verbunden. Hiernach entwickelt das Platin im Anion $PtCl_6$ vier Haupt- (primäre) und zwei Neben- (secundäre) Valenzen; die zwei letzteren werden dann von zwei Chloratomen gleichsam erwidert. Diese beiden Chloratome sättigen ihre Hauptvalenzen mit den zwei Kaliumatomen. Die Hauptvalenzen bezeichnet man durch ganze Striche, die Nebenvalenzen durch punktierte Striche.



Diese Formel macht aber den Eindruck, als wären in dem komplexen Anion zwei Arten von Cl-Atomen enthalten, nämlich vier mit je einer Hauptvalenz und zwei mit je einer Nebenvalenz. Werner ist daher geneigt, da eine solche Verschiedenheit nicht besteht, einen Ausgleich der verschiedenen Valenzen in einem derartigen komplexen Anion (und Kation) anzunehmen und er drückt dies dadurch aus, dass er zwischen das Platinatom und jedes Chloratom einen Punkt setzt:



Dies ist nicht ganz befriedigend, da bei den Kohlenstoffverbindungen solche Punkte Hauptvalenzen bezeichnen. Hier sollte also ein neues Zeichen vereinbart werden und ausserdem sollte für diese ausgeglichenen Valenzen wohl auch ein neuer Name geschaffen werden.

Da Werner die Anzahl der in einem solchen komplexen Anion (und Kation) von einem Zentralatom durch Haupt- und Nebenvalenzen oder durch Nebenvalenzen allein gebundenen Säurerest bezw. ganzen Moleküle als Koordinationszahl bezeichnet, könnte man die ausgeglichenen Valenzen „Koordinationsvalenzen" heissen.

Die obige Annahme von Nebenvalenzen könnte willkürlich als ad hoc gemacht erscheinen. Indessen ist sie der Annahme von Hauptvalenzen durchaus analog. Weil im Methan vier Wasserstoffatome mit einem Kohlenstoffatom sich verbunden haben, nimmt man an, dass der Kohlenstoff vier Einzelkräfte, die man Valenzen nennt, besitzt. In ganz gleicher Schlussweise nimmt man an, dass das Platinatom, da an der Existenz des Anions $PtCl_6$ kein Zweifel sein kann, ausser den vier Hauptvalenzen noch zwei weitere Valenzen, nämlich die Nebenvalenzen, entwickelt.

Für die Anzahl Nebenvalenzen, die ein Atom eines Elements, sei es Metall oder Metalloïd, enwickelt, haben sich ganz einfache Gesetzmässigkeiten herausgestellt. So übt der Stickstoff im Ammoniak und sämtlichen organischen Aminen, soweit er dreiwertig ist, eine Nebenvalenz aus. Der Sauerstoff im Wasser, in den Oxyden und Hydroxyden, in Alkoholen, Phenolen und Ketonen entwickelt auch stets nur eine Nebenvalenz. Desgleichen die Halogene in den Halogeniden.

Bei den Metallen ist die Zahl der vorhandenen Nebenvalenzen grösser. Sie kann dort bis zu sechs gehen, kann aber auch darunter sein. Eine häufig auftretende Zahl ist dann vier, weniger häufig sind fünf, drei, zwei und eins.

Im Kaliumplatinchlorid kann man die Chloratome der

Reihe nach durch (OH) Gruppen ersetzen, so dass schliesslich die Verbindung

$$\left[Pt\ (OH)_6 \right] \cdot K_2$$

entsteht. Indem man drei Moleküle Wasser aus dem Anion herausnimmt, kommt man zur Formel:

$$Pt\ O_3\ K_2 + 3\ H_2\ O$$

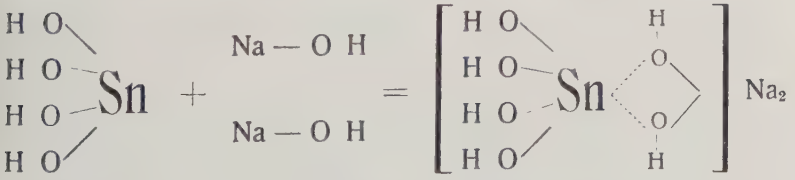
Diese Zusammensetzung zeigt das gewöhnliche Natriumstannat

$$Sn\ O_3\ Na_2 + 3\ H_2\ O$$

Von diesem haben Bellucci und Parravano[1]) nachgewiesen, dass das Wasser höchst wahrscheinlich zum Anion gehört und dass diesem Salz die Konstitution eines Natrium-Hexahydro-Stannates zukommt

$$\left[Sn\ (O\ H)_6 \right] Na_2 .$$

Damit ist er dem Kaliumplatinchlorid analog gebaut und es müssen zwei Hydroxylgruppen, wie bei jenem zwei Chloratome, durch Nebenvalenzen gebunden sein. Und des weiteren ist die Bildung dieses Salzes aus Stannihydroxyd und Natriumhydroxyd, wie folgt, zu formulieren:

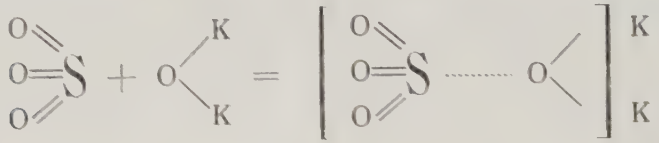


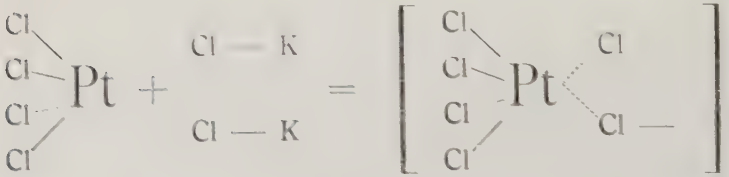
Die Bildung dieses Salzes einer Sauerstoffsäure ist also ein der Bildung eines Chlorosalzes durchaus analoger Vorgang.

Weniger einfach liegt der Fall bei der Formulierung des scheinbar analogen Vorganges der Verbindung von Säure-

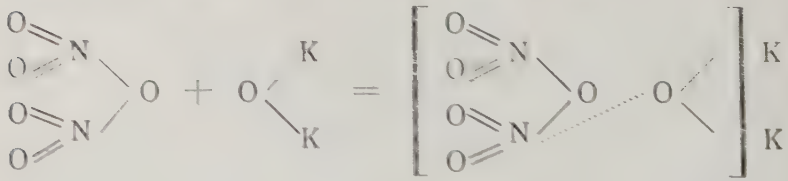
[1]) Z. anorg. Chem. **45**, 142. 1905.

anhydriden von Metalloïden mit Metalloxyden, wie z. B. der von Schwefelsäureanhydrid mit Kaliumoxyd. Man könnte die Vereinigung von beiden genau wie diejenige von Platintetrachlorid mit Kaliumchlorid mit Nebenvalenzen formulieren:

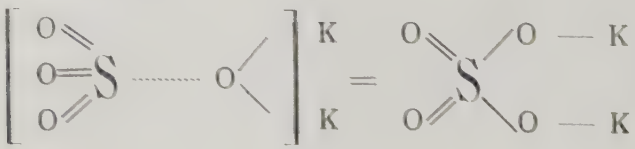


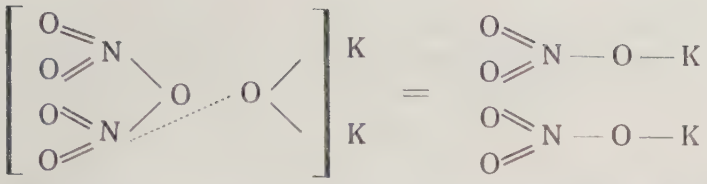


aber diese Formulierung führt bei der Bildung von Kaliumnitrat aus Stickstoffpentoxyd und Kaliumoxyd zu einer zweifellos unmöglichen Formel des Kaliumnitrats, insofern diesem dann doppelte Molekulargrösse zukäme:



Werner erklärt den Vorgang in diesen Fällen so, dass diese zuerst entstehenden Nebenvalenzverbindungen in solche mit Hauptvalenzen übergehen, wobei sie die gebräuchlichen Formeln erhalten:





Zunächst ist jetzt auseinanderzusetzen, wie man bei dem oben angeführten Hexammin-kobalti-chlorid zur Aufstellung einer befriedigenden Konstitutionsformel gelangt und inwiefern die Additionsformel:

$$Co\ Cl_3 + 6\ N\ H_3$$

ihren Eigenschaften nicht entspricht. Hierbei wird sich ergeben, dass ohne die Annahme von Nebenvalenzen der Zusammenhalt der Atome in der Verbindung nicht verständlich ist.

Das gelbe Kristalle bildende Hexammin-kobalti-chlorid lässt sich aus Wasser und Salzsäure unzersetzt umkristallisieren. Schon dies ist bemerkenswert, denn bei einem Additionskörper von Ammoniak könnte man erwarten, dass das Ammoniak in der wässrigen Lösung das Schwermetall als Hydroxyd herausfällt. Ausserdem sollte beim Umkristallisieren aus Salzsäure diese das Ammoniak unter Bildung von Ammoniumchlorid an sich reissen. Versetzt man weiter die wässrige Lösung der Verbindung mit Silbernitrat in mässigem Ueberschuss, so wird das gesamte Chlor gefällt und aus dem Filtrat kristallisiert eine Verbindung aus, welche statt den drei Chloratomen drei Salpetersäurereste enthält. Die sechs Ammoniakmoleküle sind nach wie vor vorhanden und an der Farbe der Verbindung hat sich nichts geändert. Die drei Chloratome kann man aber nicht nur durch drei Salpetersäurereste, sondern durch beliebige andere Säurereste in äquivalenter Menge ersetzen. Immer bleiben die sechs Ammoniakmoleküle beim Kobaltatom und die gelbe Farbe bleibt bei farblosen Säuren bestehen. Man hat also hieraus schon den Eindruck, als handle es sich beim Hexam-

min-kobalti-chlorid um das Chlorid einer Base, die aus dem Kobaltatom und den sechs Ammoniakmolekülen besteht.

$$\left(Co\ (N\ H_3)_6 \right) (O\ H)_3 .$$

Wären im Hexammin-kobalti-chlorid die Ammoniakmoleküle lediglich durch äussere Addition an das Kobaltchlorid gebunden, so sollte man erwarten, dass Kaliumhydroxyd einerseits das Ammoniak ganz leicht austreibt und andererseits aus dem Kobaltichlorid Kobaltihydroxyd fällt. Beides geschieht bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht oder kaum und erst bei längerem Erhitzen in deutlichem Grade. Das Ammoniak ist daher durchaus nicht locker gebunden in der Verbindung enthalten. Aber auch das Kobalt kann nicht darin in der Form eines einfachen Chlorids vorhanden sein, sonst müsste es durch Alkalien sogleich gefällt werden. Ausserdem müsste Ammoniumsulfid ohne weiteres Schwefelkobalt bilden, was aber nicht der Fall ist. Endlich bekommt man durch Behandeln der wässrigen Lösung des Chlorids mit Silberoxyd Chlorsilber und eine gelbe, stark alkalisch reagierende Lösung, in welcher auf ein Kobaltatom immer noch sechs Ammoniakmoleküle kommen und in der das Kobalt gegen Kalilauge und Ammoniumsulfid nach wie vor unempfindlich ist.

Das gesamte chemische Verhalten spricht hiernach gegen die Additionsformel. Vielmehr muss hier eine Base vorliegen, welche aus Kobaltihydroxyd und den sechs Ammoniakmolekülen besteht. Damit steht auch der rein salzige Geschmack des Hexammin-kobalti-chlorids in Uebereinstimmung. Bei einer Additionsverbindung würde man metallischen und ammoniakalischen Geschmack zu erwarten haben.

Dem chemischen Verhalten entsprechen aber auch die physikalischen Eigenschaften der wässrigen Lösung des Hexammin-kobalti-chlorids. Die elektrische Leitfähigkeit weist Werte auf, wie sie einem in vier Ionen zerfallenden Salze

entsprechen. Sie liegen in der Nähe der oben bereits auf Seite 5 für das Aluminiumchlorid angeführten Zahlen. Zur Veranschaulichung sind in den folgenden Tabellen die molekularen Leitfähigkeiten bei 25 Grad

1. von Hexammin-kobalti-chlorid,
2. „ Aluminiumchlorid,
3. „ Hexammin-chromi-bromid,

und 4. „ Hexammin-plate-chlorid, welches in fünf Ionen und endlich

von Magnesiumbromid, welches in drei Ionen zerfällt, angegeben.

$MgBr_2$ [1])	$Co(NH_3)_6Cl_3$ [2])	$AlCl_3$ [1])	$Cr(NH_3)_6Br_3$ [3])	$Pt(NH_3)_6Cl_4$ [3])	
v	μ	μ	μ	μ	μ
125	215	345	342	344	—
250	223	382	371	378	432
500	230	411	393	402	484

Wie man sieht, liegen die molekularen Leitfähigkeiten des Hexammin-kobalti-chlorids durchaus im Gebiete der betreffenden Werte für ein Salz, das in vier Ionen zerfällt und sind weit entfernt von denen einer Verbindung, welche in drei oder fünf Ionen gespalten ist. Wäre das Ammoniak in der Verbindung nicht fest gebunden, so würde man erwarten, dass es aus dem Kobaltichlorid Kobaltihydroxyd fällt unter Bildung von drei Molekülen Ammoniumchlorid. Diese würden aber in wässriger Lösung sechs Ionen liefern, wodurch eine ganz andere Leitfähigkeit zustande käme.

Auch die Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung ist so gross, wie sie einem in vier Ionen zerfallenden Salze zukommt.

Nach alledem kann kein Zweifel darüber bestehen, dass

---

[1]) S. oben S. 5.

[2]) Werner u. Miolatti. Z. physik. Chem. **14**, 506. 1894.

[3]) Dieselben. Z. physik. Chem. **12**, 54. 1894.

das Hexammin-kobalti-chlorid in wässriger Lösung einerseits ein Kation bildet, das aus dem Kobaltatom und den sechs Ammoniakmolekülen besteht, und dass als Anion die drei Chloratome fungieren.

$$\left[Co\ (N\ H_3)_6 \right] Cl_3$$

Bezüglich des Zusammenhaltes des komplexen Kations ist man aber in derselben Lage, wie oben beim Anion $Pt\ Cl_6$. Die Hauptvalenzen des Kobaltatoms sind durch die drei Chloratome abgesättigt. Die sechs Ammoniakmoleküle können daher nur durch eine neue Art von Valenzen, die Werner wiederum Nebenvalenzen nennt, gebunden sein. Die Nebenvalenz, die andererseits vom Ammoniakmolekül ausgeht, stammt vom Stickstoffatom und nicht von den Wasserstoffatomen, weil statt dem Ammoniak auch tertiäre Amine oder Ringamine wie Pyridin eintreten können.

Die anscheinend unübersehbare Zahl von Metallammoniakverbindungen lässt sich mit dieser einfachen Annahme, dass die Ammoniakmoleküle durch Nebenvalenzen an das Kobaltatom gebunden sind, systematisch ordnen. Dabei hat sich ergeben, dass beim Kobalt, Chrom, Platin und Rhodium die Koordinationszahl (d. h. die Zahl der in einem komplexen Kation oder Anion vorhandenen Säurereste und Ammoniakmoleküle oder der Ammoniakmoleküle allein, s. auch oben Seite 10) gleich sechs ist. Andere Schwermetalle wie das Kupfer, zeigen dem Ammoniak gegenüber mit Vorliebe die Koordinationszahl vier.

Im Vorhergehenden wurde erörtert, wie durch die vom Verhalten der Verbindungen geforderte Annahme von Nebenvalenzen sowohl für sämtliche Doppelhalogenide als auch für die Metallammoniakverbindungen sich befriedigende Konstitutionsformeln aufstellen lassen. Dies ist aber auch für die anderen oben Seite 1 zu Beginn dieser Einleitung genannten Körperklassen der Fall, für welche sich mit den gewöhnlichen sogen. Hauptvalenzen keine Konstitutions-

formeln bilden lassen. Zahlreiche Hydrate, Alkoholate und dergleichen entsprechen den Metallammoniakverbindungen durch Ersatz der Ammoniakmoleküle durch Wasser bezw. Alkohol. Hier übt das Sauerstoffatom des Wassers eine Nebenvalenz aus. Damit ist zum ersten Mal für zahlreiche Hydrate eine plausible Auffassung möglich geworden.

Zu den nur mittelst Nebenvalenzen zu erklärenden Komplexen gehört eine eigentümliche Art von Basen, welche bemerkenswerterweise Salzen des Eisens und Chroms mit organischen Säuren zugrunde liegen.

Es existiert ein grünes, kristallisiertes Chromiacetat[1]) der Zusammensetzung

$$Cr_3\,(C\,H_3\,.\,CO\,O)_7\,(O\,H)_2$$

In diesem lässt sich ein Essigsäurerest durch beliebige andere äquivalente Säurereste ersetzen, während die drei Chromatome und die sechs Essigsäurereste immer beisammen bleiben. In der wässrigen Lösung dieser Salze, z. B. des Chlorids,[2])

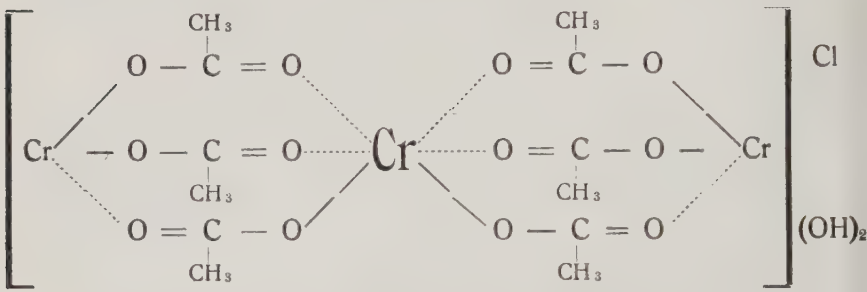
$$\left[\begin{matrix} Cr_3 & \begin{matrix}(C\,H_3\,.\,CO\,O)_6\\(O\,H)_2\end{matrix}\end{matrix}\right] Cl + 8\,H_2\,0$$

wird durch Ammoniak in der Kälte kein Chromihydroxyd gefällt, erst allmählich beim Kochen. Man hat es also hier mit einem ziemlich festen Komplex zu tun, der aus drei Chromatomen und sechs Essigsäureresten besteht. Der Zusammenhalt dieses Komplexes kann nur durch Nebenvalenzen bewirkt werden, die das Chrom einerseits und die Sauerstoffatome der Carboxylgruppen andererseits entwikkeln; ob es sich hierbei um das doppelt an das Chromatom gebundene Sauerstoffatom oder das Hydroxylsauerstoff-

[1]) Weinland. Ber. Deutsch. chem. Ges. **41**, 3236. 1908.
[2]) Weinland u. Dinkelacker. Ebenda **42**, 2997. 1907.

atom der Carboxylgruppe handelt, ist noch fraglich. Auch sind zahlreiche Möglichkeiten der Bindung vorhanden.

A. Werner hat vorläufig einmal die folgende Formel aufgestellt:



Ebenso wie dieses Chromiacetat sind auch die Ferriacetate[1]) konstituiert. Die bekannte tiefrote Farbe des Ferriacetats kommt dem Triferri-hexaacetato-komplex zu. Aber auch die Ferrisalze aller übrigen Carbonsäuren, der fetten wie der aromatischen, sind so konstituiert und, wie neuerdings festgestellt wurde, diejenigen der Dicarbonsäuren ebenfalls.[2])

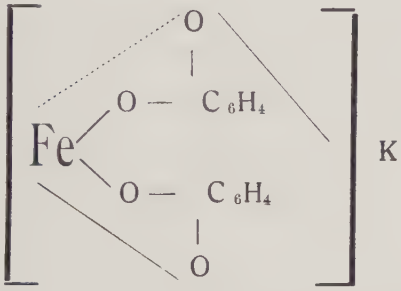
Nebenvalenzen spielen aber auch eine Rolle bei gewissen Phenol-Eisen-Verbindungen, die in den letzten Jahren aufgefunden wurden und die die Träger einiger Eisenchlorid-Phenolreaktionen sind. Das Brenzkatechin[3]) bildet mit dem Eisen zwei komplexe Anionen, von denen eines auf ein Eisenatom zwei Moleküle Brenzkatechin, das andere drei Moleküle Brenzkatechin enthält. Der erstere Körper ist violett, der letztere tief rot gefärbt. Der erstere ist in schwach essigsaurer Lösung, der letztere in alkalischer Lösung beständig. Da dem Eisen die Koordi-

---

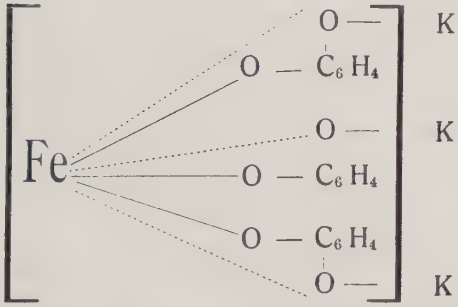
[1]) Weinland u. Gussmann. Z. anorg. Chem. **66**, 157. 1910.
[2]) Weinland u. Paschen. Ebenda **92**, 81. 1915.
[3]) Weinland u. Binder. Ber. Deutsch. chem. Ges. **45**, 148 u. 1113, 1912.

nationszahlen vier und sechs zukommen, muss das Eisenatom in dem Komplex mit zwei Brenzkatechinmolekülen ausser den drei Hauptvalenzen noch eine Nebenvalenz entwickeln und in dem Komplex mit den drei Brenzkatechinmolekülen ausser den Hauptvalenzen noch drei Nebenvalenzen. Diese sind gerichtet auf das Sauerstoffatom des Brenzkatechins, dessen Hauptvalenz im Kation durch Alkalimetalle abgesättigt ist.

I.



II.



Gleichfalls komplexe Anionen bilden mit Eisen das Guajakol,[1]) das Vanillin,[2]) und das Eugenol,[2]) sowie das Pyrogallol.[3])

Auch bei Eisenverbindungen gewisser Dike-

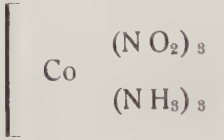
[1]) Weinland u. Binder. Ber. Deutsch. chem. Ges. **45**, 2498. 1912.

[2]) Weinland u. Neff. Arch. Pharm. **252**, 600. 1914.

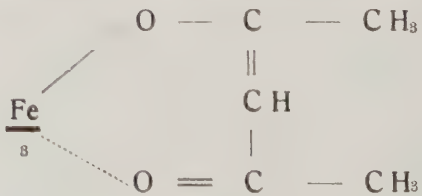
[3]) Weinland u. Denzel. Ber. Deutsch. chem. Ges. **47**, 2755. 1914.

tone, wie des Acetylacetons, kommen Nebenvalenzen in Betracht. Der Eisenverbindung des Acetylacetons[1]) kommt die Zusammensetzung:

zu. Sie ist in wässriger Lösung kein Elektrolyt und gehört in die Gruppe der Verbindungen vom Typus des Trinitrotriammin-Kobalts



Da das Eisen die Koordinationszahl sechs hat, muss das Eisenatom in dieser Verbindung noch drei Nebenvalenzen äussern. Diese sind gegen das Ketonsauerstoffatom gerichtet:



Sehr schöne Färbungen mit Eisenchlorid geben ausser den Phenolen noch gewisse Ketosäureester, welche Reaktion W. Wislicenus auffand und zum Nachweis der Enolform benützte. Die diesen Färbungen zugrunde liegenden Komplexe sind noch kaum untersucht.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Komplexen welche das Eisen mit Acetylaceton und Pyridin

---

[1]) S. unter Seite 31.

bildet. Sie bringt den Beweis dafür, dass aus Eisen und diesem Enol komplexe Kationen entstehen, von denen Chloride und Rhodanide dargestellt wurden. Diese sind mehrkernig und enthalten höchstwahrscheinlich vier Eisenatome. Damit stellen sie sich dem basischen mehrkernigen Kation des Ferriacetats[1]) bezw. den komplexen pyridinhaltigen Acetato-ferri-Basen[2]) an die Seite:

$$\left[Fe_3 \; (CH_3 \,.\, COO)_6 \right] (OH)_3$$

$$\left[\begin{array}{c} (CH_3 \,.\, COO)_6 \\ Fe_4 \qquad Pyr_3 \\ (OH)_2 \end{array} \right] Cl_4$$

und sind nicht wie das oben angeführte Ferriacetylacetonat sogenannte innere Salze. Auch sind es keine Anionen, wie die bis jetzt isolierten Eisen-Phenolkomplexe.

Vielleicht liegen den schön gefärbten Eisenverbindungen der Ketonsäureester auch derartige komplexe Eisenaktionen zugrunde.

---

[1]) S. oben S. 18.

[2]) Weinland u. Beck. Z. anorg. Chem. **80**, 402, 1913.

Allgemeiner Teil.

Das bekannte, von *Urbain* und *Débierne*[1]) zuerst dargestellte Ferriacetylacetonat

$$Fe(—O—C : CH . CO . CH_3)_3,$$

welches lebhaft rote Kristalle bildet, löst sich in Wasser ebenfalls mit roter Farbe. Ich fand, dass diese rote Lösung auf Zusatz von starken anorganischen Säuren, wie Salpetersäure, Überchlorsäure, Schwefelsäure (nicht dagegen von Salzsäure) violett gefärbt wird. Desgleichen löst sich das Ferriacetylacetonat selbst in diesen verdünnten Säuren mit tiefvioletter Farbe. Dies liess es als möglich erscheinen, dass in der Lösung ein basischer Komplex von Eisen und Acetylaceton, dem jene Farbe zukommt, vorhanden sein könnte. Indessen gelang es mir nicht, aus den violetten Lösungen ein Salz dieser vermeintlichen Base zu bekommen. Die Lösungen des Ferriacetylacetonats in den verschiedensten Säuren lieferten schliesslich unter Zersetzung des Komplexes das Ferrisalz jener Säuren.

Dagegen war es möglich, eine Reihe von pyridinhaltigen Ferriacetylacetonverbindungen darzustellen, und zwar Chloride, Rhodanide, Rhodanidchloride und Rhodanidacetate. Ich erhielt diese auf sehr verschiedenen Wegen.

[1]) Compt. rend. **129** (1899), 302.

Ich beschreibe zunächst die Darstellung der Chloride.

1. Man löst wasserfreies Eisenchlorid in absolutem Alkohol und fügt Acetylaceton und Pyridin hinzu. Je nach den Mengenverhältnissen der Komponenten scheiden sich hierbei verschiedene Verbindungen aus.

2. Man löst Ferriacetat in absolutem Alkohol unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure, fügt Acetylaceton und Pyridin hinzu und erhitzt einige Zeit am Rückflusskühler. Diese Methode hat im Gegensatz zur ersten den Vorteil, dass man die Salzsäure in beliebiger Menge zusetzen kann.

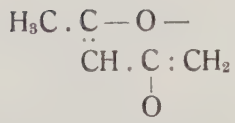
3. Man erhitzt gefälltes und bis zu einem kleinen Wassergehalt getrocknetes Eisenoxyd mit alkoholischer Salzsäure unter Zusatz von Acetylaceton und Pyridin. Bei diesem Verfahren kann man die Mengen aller Komponenten beliebig ändern und hat nicht, wie bei dem vorhergehenden, noch eine fremde Säure (Essigsäure) in der Lösung.

4. Man erhitzt Ferriacetylacetonat mit alkoholischer Salzsäure und Pyridin. Bei diesem Verfahren ist Wasser vollständig abwesend, ausserdem aber kommen auf ein Eisenatom mindestens 3 Mol. Acetylaceton.

Die Zusammensetzung der nach diesen Methoden erhaltenen Chloride entspricht folgenden Formeln, wobei ich den Enolrest des Acetylacetons, nämlich

$$H_3C\,.\,\underset{\cdot\cdot}{C}-O-$$
$$CH\,.\,CO\,.\,CH_3,$$

mit ac bezeichne. Hierbei sättigt 1 Mol. Acetylaceton eine Hauptvalenz des Eisens. In einem Falle wurde aber beobachtet, dass 1 Mol. Acetylaceton 2 Hauptvalenzen des Eisens absättigt. Dann muss doppelte Enolisierung des Acetylacetons angenommen werden und ich kennzeichne diesen doppelten Enolrest



in den Formeln durch acac.

Wenn sich dagegen ein ganzes Mol. Acetylaceton, wie das Ammoniak in den Metallammoniakverbindungen, durch eine Nebenvalenz eines der beiden Sauerstoffatome mit dem Eisen verbindet, schreibe ich acH. In diesem letzteren Falle bleibt es unentschieden, ob das Acetylaceton in der Enol- oder Ketoform gebunden ist.

1. $Fe_4(ac)_4Cl_8Pyr_8$. [1])
2. $Fe_4(ac)_8Cl_4Pyr_4$.
3. $Fe_4(ac)_4(acH)_4Cl_8Pyr_4$.
4. $Fe_4(ac)_4(acH)_8Cl_8Pyr_5$.
5. $Fe_4(ac)_8(acH)Cl_4Pyr_3$.
6. $Fe_4(ac)_9Cl_2(OH)Pyr_3$.

Da die Moleküle einiger dieser Verbindungen der Analyse zufolge mindestens vier Eisenatome enthalten, habe ich auch die anderen mit vier Eisenatomen formuliert, obgleich nach den Ergebnissen der Analyse bei mehreren eine Formel mit einem Eisenatom hätte aufgestellt werden können. Die Gründe hierfür werde ich weiter unten erörtern.

Die Einheitlichkeit dieser Verbindungen geht auch bei den komplizierter gebauten daraus hervor, dass sie jeweils aus Lösungen verschiedener Zusammensetzung erhalten wurden. Mehrere lassen sich auch unzersetzt aus Alkohol umkristallisieren.

Sämtliche Verbindungen stellen kristallisiert im auffallenden Lichte schwarzglänzende Körper dar. Der erste bildet, direkt erhalten, unter dem Mikroskop warzenförmige Aggregate, aus geeigneten Lösungsmitteln (vgl. unten im

[1]) Pyr = Pyridin, C_5H_5N.

experimentellen Teil (S. 39) kristallisiert er in violett durchscheinenden, gerade abgeschnittenen Doppelpyramiden (Oktaedern?). Er gibt auf Ton einen violetten Strich. Alle übrigen bilden schöne Täfelchen von der Form eines Rhomboids, ähnlich den *Teichmann*schen Blutkristallen. Von diesen sind der dritte und vierte unter dem Mikroskop stark dichroitisch rotviolett, der zweite schwach. Der Strich von diesen ist ebenfalls rotviolett. Der fünfte und sechste sind unter dem Mikroskop rot durchscheinend ohne jedes violett und geben einen roten Strich; sie gleichen in dieser Hinsicht dem gewöhnlichen Ferriacetylacetonat.

In Wasser ist keine der Verbindungen unzersetzt löslich, man bekommt unter Abscheidung von Ferrihydroxyd rote Lösungen, und zwar fällt umsomehr Ferrihydroxyd aus, je pyridinreicher die Verbindungen sind.

In Alkohol sind sie sämtlich mit tiefroter Farbe löslich. Indessen lassen sich nur der erste, dritte und vierte unzersetzt daraus umkristallisieren, aus dem zweiten, fünften und sechsten entstehen Ferriacetylacetonat und der dritte.

In Aether sind sie wenig löslich mit roter Farbe, ebenso in einem Gemenge von Chloroform und Benzol; aus diesem lässt sich nur der erste unzersetzt umkristallisieren, bei den andern erhält man Umlagerungsprodukte.

In Pyridin sind sie alle mit roter Farbe löslich, aber nur der erste kristallisiert aus dieser Lösung unverändert wieder aus, sämtliche anderen verwandeln sich in Pyridin in den violetten, denn dieser scheidet sich aus allen diesen Lösungen aus.

Aus Eisessig lassen sich die Verbindungen nicht unzersetzt umkristallisieren.

Verdünnte Salpetersäure löst mit violetter Farbe, was wohl auf der Bildung derselben Verbindung beruht, welche, wie oben S. 22 erwähnt wurde, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ferriacetylacetonat ent-

steht. Das Auftreten dieser Violettfärbung bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf eine unter den oben angegebenen Bedingungen erhaltene Verbindung ist ein Beweis für die Anwesenheit von Acetylaceton.

Wie Salpetersäure, so lösen auch verdünnte Schwefelsäure und Überchlorsäure mit violetter Farbe.

Verdünnte Salzsäure löst unter Zersetzung zu Ferrichlorid.

Verdünnte Essigsäure löst mit roter Farbe.

Ich führe nun zunächst die Gründe für die Formulierung aller dieser Verbindungen mit vier Eisenatomen (vgl. oben S. 24) an.

Fürs erste scheiden sich die beiden dichroitischen Verbindungen der Zusammensetzung

$$Fe_4(ac)_4(acH)_3Cl_8Pyr_5 \text{ und}$$
$$Fe_4(ac)_4(acH)_4Cl_8Pyr_4,$$

von denen die zweite auch mit einem Eisenatom formuliert werden könnte, aus Lösungen ähnlicher Zusammensetzung aus. Dabei lässt sich die erste, die nur mit vier Eisenatomen formuliert werden kann, aus Alkohol unzersetzt umkristallisieren, sodass an ihrer Einheitlichkeit kein Zweifel ist. Es wäre nun aber auffallend, wenn bei so nahe verwandten Verbindungen die eine einen Komplex mit vier, die andere einen solchen mit einem Eisenatom enthielte.

Sodann müssen diese Körper, die nach ihrem Gesamthabitus (Farbe, Löslichkeit) zueinander gehören, ähnliche Komplexe mit einer gleichen Anzahl von Eisenatomen enthalten. Die Farbe geht bei ihnen von violett durch violettrot allmählich in rot über, und zwar in dem Maße, als der Gehalt an Acetylaceton in ihnen steigt:

$Fe_4(ac)_4Cl_8Pyr_8$	violett.
$Fe_4(ac)_4(acH)_3Cl_8Pyr_5$	dichroitisch rotviolett.
$Fe_4(ac)_4(acH)_4Cl_8Pyr_4$	

$Fe_4(ac)_8Cl_4Pyr_4$ schwach dichroitisch rotviolett. —
$Fe_4(ac)_8(acH)Cl_4Pyr_3$ } rot.
$Fe_4(ac)_9Cl_2(OH)Pyr_3$ }

Endlich existieren komplexe Eisenkationen, welche zweifellos vier Eisenatome enthalten, unter den pyridinhaltigen Ferriacetaten, von denen das braune, oktaedrische Hexaacetatotripyridin-oxo-tetraferri-tetrachlorid[1])

$$\left[\begin{array}{c}(CH_3COO)_6\\ Fe_4Pyr_3\\ O\end{array}\right] Cl_4$$

erwähnt sei.

Was die Konstitution dieser Verbindungen betrifft, so kommen zahlreiche Möglichkeiten in Betracht. Um ein Bild hiervon zu geben, erörtere ich am Falle des rotvioletten Körpers Nr. 4 in der Liste S. 24.

$$Fe_4(ac)_4(acH)_3Cl_8Pyr_5\,,$$

welche Komplexe für ihn in erster Linie in Betracht kommen.

Er könnte

1. ein komplexes Kation enthalten, welches aus den vier Eisenatomen, den Acetylacetonresten sowie den ganzen Molekülen Acetylaceton und ferner den Pyridinmolekülen besteht, während die acht Chloratome das Anion bilden:

$$\left[\begin{array}{c}Pyr_5\\ Fe_4(acH)_3\\ (ac)_4\end{array}\right] Cl_8\,.$$

Die zwölf Hauptvalenzen der vier Eisenatome sind gesättigt durch vier Reste Acetylaceton (ac) in direkter Bindung und acht Chloratome in indirekter Bindung.

---

[1]) R. F. Weinland und Chr. Beck, Z. anorg. Chem. **80** (1913), 430.

Es könnten aber

2., wenn man bei der Annahme des komplexen Kations aus vier Eisenatomen bleibt, von den acht Chloratomen eine Anzahl zum komplexen Kation gehören, z. B. vier, was folgender Formel entspräche:

$$\left[\begin{array}{c} Pyr_5 \\ Fe_4 (acH)_3 \\ (ac)_4 \\ Cl_4 \end{array}\right] Cl_4 .$$

Es könnte aber

3. die Verbindung sowohl aus komplexem Kation, als auch aus komplexem Anion bestehen. Wenn ein Eisenatom mit vier Chloratomen das einwertige Anion $[Fe\,Cl_4]$ bildet, bleiben für das komplexe Kation drei Eisenatome übrig. Bilden diese mit den Resten und ganzen Molekülen des Acetylacetons und mit dem Pyridin das komplexe Kation, so besteht das Anion aus dem Säurerest $FeCl_4$ und vier Chloratomen:

$$\left[\begin{array}{c} Pyr_5 \\ Fe_3(acH)_3 \\ (ac)_4 \end{array}\right] Cl_4 \left[FeCl_4\right].$$

Bei der Annahme komplexer Anionen und Kationen gibt es noch viele Möglichkeiten, es könnten z. B. zwei Reste $FeCl_4$ vorhanden sein, was zur Folge hätte, dass für das komplexe Kation nur noch zwei Eisenatome übrig blieben. Oder es könnte sich um Eisenchloroanionen handeln, welche aus einem Eisenatom und fünf oder sechs Chloratomen bestehen. Des weiteren könnte das komplexe Anion ausser den Chloratomen noch Reste Acetylaceton und sogar noch Pyridinmoleküle enthalten, und endlich könnten auch in diesem Falle Chloratome im komplexen Kation sich befinden.

Ähnliche Möglichkeiten bestehen für alle übrigen Verbindungen; für die an Chlor ärmeren von ihnen könnte ausserdem noch in Frage kommen, ob sie nicht Verbindungen vom Typus des Trinitrotriammin-Kobalts,

$$\left[Co^{(NO_2)_3}_{(NH_3)_3} \right],$$

vorstellen, also nicht aus Kation und Anion bestehen.

Ich suchte fürs erste die Frage nach dem Vorhandensein eines komplexen Kations zu beantworten. Enthielten die Verbindungen ein solches, dann musste das Anion, bestand es aus Chloratomen oder etwa aus einem Eisenchlorokomplex, durch andere Säuren ersetzbar sein. Um dies festzustellen, liess ich auf die Verbindungen in alkoholischer Lösung Lithiumnitrat, -bromid, -jodid und -perchlorat und Natriumchloroplatinat einwirken. Alle diese Versuche verliefen aber ergebnislos. Ich konnte aus den mit diesen Lithiumsalzen versetzten Lösungen keinen festen einheitlichen Körper zur Abscheidung bringen. Beim Zusatz des Natriumchloroplatinats zu den alkoholischen Lösungen der Verbindungen schied sich sofort das schwerlösliche Pyridinchloroplatinat aus.

Dagegen hatte ich bei dem Versuch, die Chloratome durch Rhodan zu ersetzen, Erfolg. Als alkohollösliche Rhodanide benützte ich Lithium-, Magnesium- und Ammoniumrhodanid. Bei der Umsetzung dieser Rhodanide mit den Chloriden entstehen alkohollösliches Lithium- und Magnesiumchlorid.

Bei der Einwirkung von 4 und 8 Mol. Lithiumrhodanid auf den violetten Körper (Nr. 1 der Liste S. 24) findet ein Ersatz von 4 Chloratomen durch 4 Rhodanreste, bei der Einwirkung von 16 Mol. Rhodanlithium ein solcher von sämtlichen acht Chloratomen durch acht Rhodanreste statt, während alles andere sich gleich bleibt:

$Fe_4(ac)_4Cl_8Pyr_8$
violettes Oktochlorid,
$Fe_4(ac)_4Cl_4(CNS)_4Pyr_8$
Chloridrhodanid,
$Fe_4(ac)_4(CNS)_8Pyr_8$
Oktorhodanid.

Aus dem rotvioletten Körper Nr. 3 der Liste Seite 24,

$$Fe_4(ac)_4(acH)_4Cl_8Pyr_4,$$

werden durch Einwirkung von 4, 8 und 16 Mol. Rhodanlithium die 8 Chloratome eliminiert, aber es treten nur 4 Rhodanreste dafür ein. Der Austritt von 4 Chloratomen findet hierbei so statt, dass diese mit 4 Wasserstoffatomen der vier ganzen Acetylacetonmoleküle als Chlorwasserstoff sich von der ursprünglichen Verbindung abtrennen, wobei die 4 Acetylacetonmoleküle enolisiert werden:

$$Fe_4(ac)_4(acH)_4Cl_8Pyr_4 + 4\,LiCNS = Fe_4(ac)_8(CNS)_4Pyr_4 + 4\,LiCl + 4\,HCl.$$

Das rote Tetrachlorid Nr. 5 der Liste S. 24,

$$Fe_4(ac)_8(acH)Cl_4Pyr_3,$$

zerfällt, wie oben S. 25 erwähnt, in alkoholischer Lösung in Ferriacetylacetonat einerseits und andererseits in den violettroten Körper Nr. 3:

$$Fe_4(ac)_4(acH)_4Cl_8Pyr_4;$$

dieses letztere Chlorid gibt aber, wie eben ausgeführt wurde, unter der Einwirkung von 4 und 8 Molekülen Lithiumrhodanid ein Rhodanid mit nur 4 Rhodanresten. Es ist daher verständlich, dass das rote Tetrachlorid Nr. 5 in alkoholischer Lösung mit Lithiumrhodanid das obenerwähnte Tetrarhodanid gibt.

Diese Rhodanide sind durch Schwerlöslichkeit und Kristallisationskraft ausgezeichnet.

Ich vermutete daher, dass man sie selbst oder ihnen verwandte Rhodanide auch direkt von Ferrisalzen aus darstellen könnte und fand in der Tat, dass man das obenerwähnte Tetrarhodanid in alkoholischer Lösung aus Ferriacetat, Acetylaceton, Pyridin und Lithium-, Magnesium- oder Bariumrhodanid in guter Ausbeute und leicht erhalten kann, und zwar bildet es sich unter sehr wechselnden Mengenverhältnissen der Komponenten.

Ausserdem beobachtete ich ein weiteres Rhodanid der Zusammensetzung

$$Fe_4(ac)_8O(CNS)_2Pyr_4;$$

es scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung von Ferriacetat, Acetylaceton, Ammoniumrhodanid und Pyridin in bestimmtem Verhältnis aus.

Des ferneren fand ich, dass aus alkoholischen Lösungen von Ferriacetat, Acetylaceton, Pyridin und Rhodanammon je nach deren Mengenverhältnissen Verbindungen auskristallisieren, welche ausser Rhodan noch Essigsäure enthalten. Es scheint mehrere solcher Rhodanidacetate zu geben und man erhält aus einer und derselben Lösung zuweilen verschiedene Körper, so dass ihre Bildungsbedingungen erst noch genauer untersucht werden müssen. Ich beschreibe im folgenden nur einen von ihnen, den man bei einem bestimmten Mengenverhältnis der Komponenten immer wieder erhält, und der zweifellos einheitlich ist. Er gehört seiner Zusammensetzung nach zu den obigen Rhodaniden bezw. Rhodanidchloriden, insofern er wie diese einen Komplex mit 4 Eisenatomen enthält. Es kommt ihm folgende Zusammensetzung zu:

$$Fe_4(acac)O(CH_3COO)_5(CNS)_3Pyr_4.$$

Die 12 Hauptvalenzen der 4 Eisenatome sind durch 5 Essigsäurereste, 3 Rhodanreste, 1 Sauerstoffatom und 1 Mol. doppelt enolisierten Acetylacetons abgesättigt. Dass

ganze Sauerstoffatome in solchen Komplexen Hauptvalenzen des Eisens absättigen, wurde auch bei den pyridinhaltigen Acetato-Ferri-Basen beobachtet, z. B. beim Hexaacetato-tripyridin-oxo-tetraferri-tetrachlorid[1])

$$\left[\begin{array}{c}(CH_3COO)_6\\ Fe_4Pyr_3\\ O\end{array}\right] Cl_4 .$$

Neu ist die doppelte Enolisierung des Acetylacetons (vgl. oben S. 23). Bei einfacher Enolisierung müsste, damit die Valenzen des Eisens gesättigt sind, ausser dem Sauerstoff noch eine Hydroxylgruppe in das Molekül geschrieben werden. Aber die analytischen Werte stimmen nicht zu dieser Annahme.

Sämtliche Rhodanide bilden sehr schöne, strahlige Kristalldrusen mit grünem Oberflächenglanz (das Rhodanidacetat kristallisiert in schwarzbraunen Krusten). Zerrieben stellen sie dunkelbraunrote Pulver dar. Ebenso gefärbt ist der Strich. Unter dem Mikroskop sind die kleinsten Splitterchen braunrot durchscheinend. Violette Farbe oder Dichroismus zeigt keines. In Wasser sind die Rhodanide schwer löslich. In verdünnten Mineralsäuren lösen sie sich mit der tiefroten Farbe des Ferrirhodanids. In Alkohol lösen sie sich mit roter Farbe, aber schwerer als die Chloride.

Aus diesen bis jetzt vorliegenden Beobachtungen lassen sich sichere Schlüsse auf die Konstitution der beschriebenen Chloride und Rhodanide nicht ziehen. Dass man im violetten Chlorid

$$Fe_4(ac)_4Cl_8Pyr_8$$

von den acht Chloratomen sowohl vier als alle acht durch Rhodan ersetzen kann, ohne Änderung der andern Bestand-

[1]) Weinland und Beck, Z. anorg. Chem. **80** (1913), 406.

teile des Moleküls, führt zur Ansicht, dass die gesamten acht Chloratome im Anion sich befinden und durch Rhodan schrittweise ersetzbar sind. Das Kation würde hiernach aus den vier Eisenatomen, den vier Acetylacetonresten und den acht Pyridinmolekülen bestehen (vgl. oben S. 27):

$$\left[Fe_4 \begin{matrix} Pyr_8 \\ (ac)_4 \end{matrix} \right] Cl_8 \; ; \; \begin{matrix} Cl_4 \\ (CNS)_4 \end{matrix} \; ; \; (CNS)_8 \, .$$

Indessen sollte in diesem Falle die violette Farbe des Chlorids erhalten geblieben sein, sie ist aber schon in dem braunroten Chloridrhodanid völlig verschwunden. Es wäre allerdings möglich, dass Chloratome im komplexen Kation sich befinden (vgl. oben S. 28), und dass deren Ersatz durch Rhodan die Bildung eines anders gefärbten Kations zur Folge hat. Es könnte aber auch sein, dass, obgleich sämtliche Chloratome im Anion sich befinden, doch ein Teil der Rhodanreste in das komplexe Kation einrückt.

Dagegen ist es wenig wahrscheinlich, dass im violetten Chlorid das Anion durch einen Eisenchlorokomplex gebildet wird, wie etwa bei folgender Formulierung (vgl. oben S. 28):

$$\left[Fe_3 \begin{matrix} Pyr_8 \\ (ac)_4 \end{matrix} \right] \begin{matrix} Cl_4 \\ [FeCl_4] \end{matrix} .$$

In dieser Verbindung müsste der Rest $[FeCl_4]$ durch einen Rhodanrest ersetzt werden können und ausserdem noch die vier Chloratome. Man müsste also im ersten Falle einen Körper erhalten, der auf drei Eisenatome einen Rhodanrest und vier Chloratome enthält, und im zweiten Falle auf drei Eisenatome fünf Rhodanreste. Nur in dem Falle, dass die vier Chloratome des Komplexes $[FeCl_4]$ durch Rhodan ersetzt werden könnten, würden meine Befunde mit dieser Formel vereinbar sein. Das komplexe Anion $Fe(CNS)_4$ ist

jedoch bis jetzt noch nicht beobachtet worden, man kennt nur das dreiwertige Anion

$$[\,Fe(CNS)_6\,]\equiv.$$

Auch der Uebergang des violettroten Chlorids Nr. 3 mit acht Chloratomen in das braunrote Tetrarhodanid (S. 30) lässt sich mit der Annahme eines komplexen Kations und der Stellung sämtlicher Chloratome im Anion gut erklären, wobei auch der Farbwechsel verständlich wird, da vier ganze Acetylacetonmoleküle in Enolreste übergehen:

$$\begin{bmatrix} Pyr_4 \\ Fe(ac)_4 \\ (acH)_4 \end{bmatrix} Cl_8 + 4\,CNSLi = \left[Fe_4\begin{matrix}Pyr_4\\(ac)_8\end{matrix}\right](CNS)_4 + 4\,LiCl + 4\,HCl.$$

Man kann nun auch alle anderen Verbindungen mit einem komplexen Kation, das vier Atome Eisen enthält, formulieren. Da hierdurch ein anschaulicheres Bild von den Verbindungen gewonnen wird, als es die Bruttoformeln geben, habe ich sie in der folgenden Tabelle in diesen Formeln nebst den zugehörigen Bruttoformeln aufgeführt.

		Farbe unter dem Mikroskop
1.	$Fe_4(ac)_4Cl_8Pyr_8 = \left[Fe_4\begin{matrix}Pyr_8\\(ac)_4\end{matrix}\right]Cl_8$	violett
2.	$Fe_4(ac)_4(acH)_4Cl_8Pyr_4 = \begin{bmatrix} Pyr_4 \\ Fe_4(ac)_4 \\ (acH)_4 \end{bmatrix} Cl_8$	dichroitisch rotviolett
3.	$Fe_4(ac)_4(acH)_3Cl_8Pyr_5 = \begin{bmatrix} Pyr_5 \\ Fe_4(ac)_4 \\ (acH)_3 \end{bmatrix} Cl_8$	dichroitisch rotviolett

Farbe
unter dem Mikroskop

4. $Fe_4(ac)_8Cl_4Pyr_4 = \left[Fe_4\begin{matrix}Pyr_4\\(ac)_8\end{matrix}\right]Cl_4$ — schwach dichroitisch rotviolett

5. $Fe_4(ac)_8(acH)Cl_4Pyr_3 = \left[\begin{matrix}Pyr_3\\Fe_4(ac)_8\\(acH)\end{matrix}\right]Cl_4$ — rot

6. $Fe_4(ac)_9(OH)Cl_2Pyr_3 = \left[\begin{matrix}Pyr_3\\Fe_4(ac)_9\\OH\end{matrix}\right]Cl_2$ — rot

7. $Fe_4(ac)_4Cl_4(CNS)_4Pyr_8 = \left[Fe_4\begin{matrix}Pyr_8\\(ac)_4\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl_4\\(CNS)_4\end{matrix}$ — braunrot

Chloridrhodanid, aus Nr. 1 mit 4 oder 8 Mol CNSLi.

8. $Fe_4(ac)_4(CNS)_8Pyr_8 = \left[Fe_4\begin{matrix}Pyr_8\\(ac)_4\end{matrix}\right](CNS)_8$ — braunrot

Oktorhodanid, aus Nr. 1 mit 16 Mol CNSLi.

9. $Fe_4(ac)_8(CNS)_4Pyr_4 = \left[Fe_4\begin{matrix}Pyr_4\\(ac)_8\end{matrix}\right](CNS)_4$ — braunrot

Tetrarhodanid, aus Nr. 2 und Nr. 5 mit CNSLi, sowie aus Ferriacetat usw., vgl. unten S. 55.

10. $Fe_4(ac)_8O(CNS)_2Pyr_4 = \left[\begin{matrix}Pyr_4\\Fe_4(ac)_8\\O\end{matrix}\right](CNS)_2$ — braunrot

Dirhodanid, aus Ferriacetat usw, vgl. unten S. 57.

11. $Fe_4(acac)O(CH_3COO)_5(CNS)_3Pyr_4 = \left[\begin{matrix}Pyr_4\\acac\\Fe_4(CH_3COO)_5\\O\end{matrix}\right](CNS)_3$ — braunrot

Rhodanidacetat, aus Ferriacetat, $CNSNH_4$ usw., vgl. unten S. 58.

Wie man sieht, ist die Summe der Acetylaceton- und Pyridinmoleküle im komplexen Kation bei der Mehrzahl der Verbindungen gleich zwölf, eine Ausnahme machen die sechste, die zehnte und die elfte. Ich bemerke aber nochmals, dass diese Konstitutionsformeln noch nicht zweifelsfrei festgestellt sind. Da diese Verbindungen die ersten ihrer Art sind, kann auch kein Analogieschluss von anderen auf sie gemacht werden.

Diese komplexen Kationen gehören in der Systematik zu den sogen. mehrkernigen Metallammoniakverbindungen. Der Zusammenhalt des komplexen Kations wird durch Nebenvalenzen der Sauerstoffatome des Acetylacetons und durch Nebenvalenzen des Eisens bewirkt, ähnlich wie derjenige des komplexen Triferri-Hexaacetato-Kations, das den roten Ferriacetaten zugrunde liegt, durch Nebenvalenzen eines der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe und durch Nebenvalenzen des Eisens zustande kommt.[1])

[1]) S. A. Werner, Neuere Anschauungen usw. 3. Aufl., Braunschweig 1913, S. 282.

Experimenteller Teil.

1. Violettes Chlorid $[Fe_4(ac)_4Pyr_8]Cl_8$.

Vgl. oben S. 24 ff. und 34.

Diese Verbindung kann man sowohl vom Eisenchlorid als vom Ferriacetat, Ferriacetylacetonat und Ferrioxyd aus nach den oben, S. 23, angegebenen Darstellungsmethoden bei bestimmten Mengenverhältnissen der Komponenten erhalten. Am besten geht man indessen vom Ferrichlorid aus. Das folgende Schema gibt an, welche der Verbindungen bei wechselnden Mengen der Komponenten sich ausscheiden. Die horizontalen Zahlen oben bedeuten Mol. Acetylaceton, die vertikalen links Mol. Pyridin, die übrigen Zahlen die Nummern der sich ausscheidenden Verbindungen nach der Liste von S. 34 und 35 und nach der Numerierung im experimentellen Teil.

Eisenchlorid (wasserfrei) 1 Mol.

Mol. Acetylaceton.

Mol. Pyridin	1	2	3	4	5
1	1	2 und 3	3	3	3
2	1	2 und 3	2	2	2
3	1		5		
4	1		5		
5	1	1	1		
6 bis 10	1				

Die beste Ausbeute erhält man beim molekularen Verhältnis 1 Eisenchlorid : 1 Acetylaceton : 5 Pyridin.

Man löst 6.5 g wasserfreies Eisenchlorid ($^4/_{100}$ Mole) in 100 ccm absolutem Alkohol, filtriert die Lösung und fügt 4 g Acetylaceton ($^4/_{100}$ Mole) sowie 16 g Pyridin ($^{20}/_{100}$ Mole) hinzu. Die Abscheidung des Körpers beginnt sogleich. Man saugt nach einigen Stunden ab, wäscht mit absolutem Alkohol und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Will man andere Mengenverhältnisse der Komponenten benützen, so löst man immer zunächst das Eisenchlorid in der oben angegebenen Menge Alkohol.

Vom Ferriacetylacetonat aus lässt sich der Körper darstellen, indem man auf 1 Mol. desselben 5 Mol. Chlorwasserstoff und 8 Mol. Pyridin einwirken lässt.

Man löst 3.5 g Ferriacetylacetonat[1]) ($^1/_{100}$ Mol) in 25 ccm absolutem Alkohol und 25 ccm alkoholischer Salzsäure, von der 5 ccm $^1/_{100}$ Mol HCl enthalten ($^5/_{100}$ Mole HCl), und fügt 6.4 g Pyridin ($^8/_{100}$ Mole) hinzu. Die Kristallisation der Verbindung beginnt sogleich.

Aus Eisenoxyd lässt sich die Verbindung darstellen, wenn man 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Acetylaceton, 4 Mol. HCl und 4 Mol. Pyridin behandelt.

Ich erhitzte z. B. 2.2 g eines gefällten und über Schwefelsäure getrockneten Eisenoxyds, von dem 2.2 g $^1/_{100}$ Mol Fe_2O_3 entsprachen, mit 2 g Acetylaceton ($^2/_{100}$ Molen), 20 ccm der obigen alkoholischen Salzsäure ($^4/_{100}$ Mole), 3.2 g Pyridin ($^4/_{100}$ Mole) und 25 ccm Alkohol am Rückflusskühler etwa eine Stunde, filtrierten vom ungelösten Eisenoxyd ab, worauf beim Erkalten die Verbindung sich ausscheidet.

Will man vom Ferriacetat ausgehen, so muss man auf 1 Atom Eisen 2 Mol. Acetylaceton, 3 Mol. HCl und 10 Mol. Pyridin nehmen.

Man löst z. B. 4.4 g Ferriacetat[2]) ($^2/_{100}$ g Atome Fe) in 25 ccm

---

[1]) Zur Darstellung des Ferriacetylacetonats, $Fe(CH_3.CO:CH.CO.CH_3)_3$, fügt man zur konzentrierten wässerigen Lösung von Eisenchlorid die berechnete Menge Acetylaceton und fügt unter Umschütteln überschüssiges Natriumacetat hinzu. Der abgeschiedene Körper wird mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen.

[2]) Etwa $Fe_3(CH_3COO)_7(OH)_2 + 1.5\ H_2O$ (Mol-Gew. 642). Z. anorg. Chem. 67 (1910), 250. Für $^1/_{100}$ g-Atom Eisen muss man 2.2 g dieses Acetates nehmen.

absolutem Alkohol und 30 ccm der obigen alkoholischen Salzsäure, fügt 4 g Acetylaceton ($^1/_{100}$ Mole) hinzu, filtriert und setzt 16 g Pyridin ($^{20}/_{100}$ Mole) hinzu. Die Kristallisation beginnt bald.

Die Verbindung bildet schwarzglänzende Kristallaggregate. Bei langsamer Kristallisation aus Pyridin oder aus einem Gemenge gleicher Volumina Chloroform und Benzol erhält man sie in sehr schönen, teilweise abgeschnittenen, vierseitigen Doppelpyramiden (Oktaedern?). Unter dem Mikroskop sind kleine Splitterchen violett durchscheinend. Zerrieben stellt das Chlorid ein schwarzviolettes Pulver dar, der Strich ist reinviolett. Aus Alkohol, auch aus Pyridin, sowie aus einem Gemenge von Chloroform und Benzol lässt es sich unzersetzt umkristallisieren. Die Löslichkeit in Aether usw., ferner das Verhalten gegen Wasser und Säuren vgl. oben S. 25 und 26. In diesem Oktochlorid lassen sich vier und die gesamten acht Chloratome durch Rhodan ersetzen (vgl. unten Nr. 7, S. 52 und Nr. 8, S. 54).

Analysen.

Das Eisen wurde, wenn es bei diesen und den folgenden Verbindungen maßanalytisch bestimmt wurde, nach Chr. Beck[1]) durch Destillation mit Jodkalium in salzsaurer Lösung und Titration des abdestillierten Jods mit $^1/_{20}$ n.-Natriumthiosulfat bestimmt.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Eisens wurden die Verbindungen in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Eisen mit Ammoniak gefällt.

Das Chlor wurde teils gewichtsanalytisch bestimmt durch Fällung in gewöhnlicher Weise in salpetersaurer Lösung, teils titrimetrisch; hierzu musste, da Acetylaceton mit Eisen in schwach salpetersaurer Lösung Violettfärbung gibt (vgl. oben S. 22), das Acetylaceton vorher vertrieben werden. Ich löste die Verbindung in verdünnter Salpetersäure, fügte $^1/_{10}$ n.-Silbernitrat im Überschuss hinzu und erhitzte nach Zusatz von konzentrierter Salpetersäure solange auf dem Wasserbad, bis die violette Farbe verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde in bekannter Weise mit $^1/_{10}$ n.-Rhodanammonium zurücktitriert.

---

[1]) Chem. Ztg. (1913), 1330; Z. anorg. Chem. **80** (1913), 427.

Das Pyridin wurde aus alkalischer Lösung im Ammoniakdestillationsapparat in eine Vorlage destilliert und direkt mit $^1/_{10}$ n.-Salzsäure titriert. Als Indikator diente Methylorange. Hierbei wurde auf eine Farbennuance titriert, welche durch Zusatz der berechneten Menge Salzsäure zu einer Pyridinlösung bekannten Gehalts zustande kommt.[2])

Gelegentlich wurde diese Pyridinbestimmung durch eine Stickstoffbestimmung nach Dumas kontrolliert.

Die folgenden Tabellen enthalten die verschiedenen Darstellungsweisen der Verbindung und die entsprechenden analytischen Werte.

Zusammensetzung der Lösungen, aus denen die Verbindung sich ausschied.

	$FeCl_3$ Mol.	Acetylaceton Mol.	Pyridin Mol.	HCl Mol.
a)	1	1	1	—
b)	1	1	2	—
c)	1	1	3	—
d)	1	1	4	—
e)	1	1	5	—
f)	1	1	10	—
g)	1	2	5	—
h)	1	3	5	—

	Ferriacetylacetonat Mol.	Acetylaceton Mol.	Pyridin Mol.	HCl Mol.
i.	1	—	8	5
	Fe_2O_3 Mol.			
k.	1	2	4	4
	Ferriacetat Atome Fe			
l.	1	2	10	3

m. Salz aus Alkohol umkrystallisiert.
n. Salz aus Pyridin umkristallisiert.
o. Salz aus einem Gemenge gleicher Volumina Chloroform und Benzol umkristallisiert.

---

[2]) Weinland und Beck, Z. anorg. Chem. **80** (1913), 428.

Gefundene Prozente.

	Fe	Cl	Pyr	C	H	N
a)	14.62	18.55	42.9			
b)	14.93	18.49	42.2			
c)	14.75	18.30	41.4			
d)	—	—	42.1			
e)	14.84	18.50	42.1	46.50	4.61	7.64
f)	14.82	18.22	42.6			
g)	14.76	18.58	42.7			
h)	14.98	18.71	42.4			
i)	14.30	18.18	40.5			
k)	14.64	18.51	40.0			
l)	—	—	40.1			
m)	15.24	18.67	42.8			
n)	14.23	18.90	42.7	46.55	4.83	7.73
o)	14.41	18.41	40.3			
	Berechnet für $Fe_4(ac)_4Pyr_3Cl_5$(1535.4):					
	14.55	18.48	41.19	46.89	4.46	7.30

Diesen Prozenten liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

	Substanz g	$^1/_{20}$ n.-$S_2O_3Na_2$ ccm	Fe_2O_3 g	Substanz g	$^1/_{10}$ n.-$AgNO_3$ ccm	AgCl g	Substanz g	$^1/_{10}$ n.-HCl ccm
a.	0.2394	12.52	—	0.3433	17.96	—	0.2872	15.6
b.	0.2177	11.60	—	0.1114	5.81	—	0.3285	17.54
c.	0.2591	13.69	—	0.2292	11.83	—	0.2409	12.63
d.	—	—	—	—	—	—	0.3282	17.48
e.	0.2003	—	0.0425	0.2003	—	0.1498	0.3332	17.75
f.	0.2559	—	0.0542	0.2559	—	0.1886	0.5005	27.64
g.	0.1625	8.59	—	0.1571	8.18	—	0.4310	23.84
h.	0.1376	7.38	—	0.2008	10.60	—	0.2216	11.89
i.	0.4539	23.24	—	0.1942	9.96	—	0.4035	20.66
k.	0.2083	—	0.0436	0.2083	—	0.1559	0.3161	15.99
l.	—	—	—	—	—	—	0.4323	21.93
m.	0.2170	—	0.0473	0.2170	—	0.1638	0.3039	16.46
n.	0.1603	—	0.0326	0.1603	—	0.1225	0.2987	16.14
o.	0.1267	—	0.0261	0.1267	—	0.0943	0.3521	17.97

0.1977 g Salz *e* lieferten 0.3371 g CO_2 und 0.0813 g H_2O
0.1814 g „ *e* „ 12.3 ccm N (15½°, 740 mm)
0.1424 g „ *n* „ 0.2427 g CO_2 und 0.0614 g H_2O
0.2004 g „ *n* „ 13.6 ccm N (15°, 730 mm).

2. Rotviolettes Chlorid.

$$\left[\begin{array}{c} Pyr_4 \\ Fe_4(ac)_4 \\ (acH)_4 \end{array}\right] Cl_8 .$$

Vgl. oben S. 24, 26, 30, 34.

Diese Verbindung kann sowohl vom Eisenchlorid aus, als auch vom Ferriacetat, Eisenoxyd und Ferriacetylacetonat aus dargestellt werden.

Die Zusammensetzung der Lösungen, aus denen sie sich ausscheidet, wenn man Eisenchlorid verwendet, geht aus der Tabelle auf S. 37 hervor.

Wenn man vom Ferriacetat, Eisenoxyd und Ferriacetylacetonat ausgeht, erhält man die Verbindung aus Lösungen, welche die Komponenten in molekularen Verhältnissen enthalten (Salzsäure in alkoholischer Lösung), die unten S. 44 unter „Analysen" angegeben sind.

Zur Darstellung mittels Eisenchlorids verfährt man am besten folgendermassen: Man löst 3.24 g wasserfreies Eisenchlorid ($^2/_{100}$ Mole) in 50 ccm absolutem Alkohol, fügt 6 g Acetylaceton ($^6/_{100}$ Mole) und 3.2 g Pyridin ($^4/_{100}$ Mole) hinzu und filtriert. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung im Laufe von einigen Tagen in guter Ausbeute und sehr schön kristallisiert aus. Will man zur Darstellung der Verbindung ein anderes der oben, S. 37, angegebenen Mengenverhältnisse, bei denen man sie erhält, benützen, so löst man jedesmal die $^2/_{100}$ Mole Eisenchlorid in 50 ccm absolutem Alkohol und verfährt weiter wie angegeben.

Ebenso gut lässt sich der Körper vom Ferriacetat aus darstellen. Man erhitzt 4.4 g Ferriacetat[1]) ($^2/_{100}$ Atome Fe) mit 2 g Acetylaceton ($^2/_{100}$ Mole), 20 ccm alkoholischer

[1]) Vgl. unten S. 38 Anm. 2.

Salzsäure ($^4/_{100}$ Mole), 1.6 g Pyridin ($^2/_{100}$ Mole) und 25 ccm absolutem Alkohol solange am Rückflusskühler, bis fast alles gelöst ist und filtriert.

Zur Darstellung des Salzes aus Eisenoxyd verfuhr ich folgendermassen: Ich erhitzte 2.2 g des beim violetten Körper benützten Eisenoxyds (vgl. oben S. 38) ($^1/_{100}$ Mol) mit 4 g Acetylaceton ($^4/_{100}$ Mole), 20 ccm alkoholischer Salzsäure ($^4/_{100}$ Mole), 1.6 g Pyridin ($^2/_{100}$ Mole) und 25 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler und filtrierte die Lösung nach dem Erkalten.

Bei Verwendung von Ferriacetylacetonat zur Darstellung des Salzes löst man 3.5 g desselben ($^1/_{100}$ Mol) in 25 ccm absolutem Alkohol und fügt 15 ccm alkoholische Salzsäure ($^3/_{100}$ Mole) und 1.6 g Pyridin ($^2/_{100}$ Mole) hinzu.

Die Verbindung bildet schwarzglänzende, sehr schön ausgebildete Täfelchen vom Umriss eines Rhomboids. Zerrieben ist sie rotviolett, der Strich ist ebenso gefärbt. Unter dem Mikroskop zeigen die Kristalle rotvioletten Dichroismus. Das Chlorid lässt sich aus Alkohol unzersetzt umkristallisieren. Das Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren vgl. oben S. 25 ff.

Aus der Lösung in einem Gemenge gleicher Volumina Chloroform und Benzol (3 g in etwa 60 ccm Lösungsgemisch) scheidet sich bei langsamem Verdunsten zuerst ein gelbgrüner, sehr gut kristallisierter Körper in geringer Menge aus, welcher das Pyridinsalz einer Eisenchlorsäure vorstellt (vgl. S. 46). Hierauf kristallisiert das violette Chlorid Nr. 1 und aus der Mutterlauge ein Gemenge von diesem mit dem gewöhnlichen roten Ferriacetylacetonat. Aus dem Verlaufe dieser Umkristallisation geht hervor, wie beweglich die Bestandteile in diesen Komplexen sind, und dass, wenn viel Acetylaceton vorhanden ist, sich leicht Ferriacetylaceton bildet.

Mit Lithiumrhodanid gibt das Chlorid das weiter unten, S. 55, beschriebene Tetrarhodanid Nr. 9. In einer Lösung von Pyridin verwandelt es sich in das violette Chlorid Nr. 1.

Analysen.

Die folgenden Tabellen enthalten die verschiedenen Darstellungsweisen der Verbindung und die entsprechenden analytischen Werte.

Zusammensetzung der Lösungen, aus denen die Verbindung sich ausschied:

	$FeCl_3$ Mol.	Acetylaceton Mol.	Pyridin Mol.	HCl Mol.
a)	1	2	1	—
b)	1	2	2	—
c)	1	3	2	—
d)	1	4	2	—
e)	1	5	2	—
	Ferriacetat Atome Fe			
f)	1	1	1	2
g)	1	1	1	3
h)	1	1	2	3
i)	1	2	1	2
k)	1	2	1	3
l)	1	2	2	3
m)	1	3	2	3
n)	1	3	1	2
	Fe_2O_3 Mol.	Acetylaceton Mol.	Pyridin Mol.	HCl Mol.
o)	1	4	2	4
p)	1	6	2	4
q)	1	6	6	4
r)	1	6	4	4
	Ferriacetyl acetonat Mol.			
s)	1	—	2	3

t) Salz *c* aus Alkohol umkristallisiert.

u) Salz *e* aus Alkohol umkristallisiert.

Gefundene Prozente.

	Fe	Cl	Pyr	C	H
a)	13.88	17.81	19.9		
b)	13.50	17.9	20.5		
c)	14.11	17.43	21.0		
	14.14	17.36	20.2		
	13.97	17.45	21.1		

	Fe	Cl	Pyr	C	H
	13.86	17.80	21.9		
	13.41	17.64	20.9	44.50	5.27
d)	13.51	17.60	20.5		
e)	13.67	17.43	20.8		
	—	—	19.9		
f)	13.97	17.61	19.9		
g)	—	—	19.9		
h)	13.99	17.55	22.2		
i)	14.00	17.47	20.0		
k)	—	—	20.4		
l)	14.05	17.61	19.5		
m)	13.98	17.64	19.6		
n)	13.84	17.63	19.9		
o)	14.27	17.58	20.1		
p)	14.14	17.65	21.1		
q)	14.27	17.82	20.3		
r)	14.41	17.75	20.3		
s)	14.07	17.15	20.3		
t)	13.82	17.28	20.4		
u)	{ 14.03 / 13.97 }	17.70	20.8		
	Berechnet für $Fe_4(ac)_4(acH)_4Pyr_4Cl_8$ (16129.2):				
	13.83	17.52	19.53	44.46	4.98

Diesen Prozenten liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

	Substanz g	1/20 n.-$S_2O_3Na_2$ ccm	Fe_2O_3 g	Substanz g	1/10 n.-$AgNO_3$ ccm	AgCl g	Substanz g	1/10 n.-HCl ccm
a)	0.1875	—	0.0372	0.1875	—	0.1350	0.3105	8.82
b)	0.2355	11.39	—	0.2397	12.13	—	0.2069	5.38
c)	0.4995	—	0.1008	0.4995	—	0.3520	0.2878	7.62
	0.3333	—	0.0674	0.3333	—	0.2339	0.4564	11.65
	0.4125	20.64	—	0.1250	6.17	—	0.2900	7.75
	0.2941	14.60	—	0.2178	10.93	—	0.7058	19.58
	0.2550	12.23	—	0.1350	6.72	—	0.2150	5.70
d)	0.2561	12.38	—	0.1774	8.80	—	0.4512	11.73
e)	0.3220	15.76	—	0.1644	8.08	—	0.2784	7.32
	—	—	—	—		—	0.9818	24.75
f)	0.2904	—	0.0580	0.2904	—	0 2067	0.3269	8 23
g)	—	—	—	—	—	—	0.3491	8.82
h)	0.1570	—	0.0314	0.1570	—	0.1114	0.1572	4.30
i)	0.2263	—	0.0453	0.2263	—	0.1598	0.3740	9.47

	Substanz g	1/20 n.-$S_2O_3N_2$ ccm	Fe_2O_3 g	Substanz g	1/10 n.-$AgNO_3$ ccm	AgCl g	Substanz g	1/10 n.-HCl ccm
k)	—	—	—	—	—	—	0.3063	7.91
l)	0.2982	—	0.0599	0.2982	—	0.2123	0.4963	12.23
m)	0.2050	—	0.0410	0.2050	—	0.1462	0.3086	7.63
n)	0.1519	—	0.0300	0.1519	—	0.1083	0.3374	8.49
o)	0.3700	—	0.0755	0.3700	—	0.2630	0.4020	10.24
p)	0.1830	—	0.0370	0.1830	—	0.1306	0.3003	8.02
q)	0.1358	—	0.0277	0.1358	—	0.0984	0.2967	7.64
r)	0.1186	—	0.0245	0.1186	—	0.0851	0.3038	7.82
s)	0.2965	13.39	—	0.1545	7.47	—	0.2706	7.10
t)	0.1043	5.16	—	0.1093	5.38	—	0.2163	5.59
u)	0.1894	—	0.0380	0.1894	—	0.1355	0.2012	5.35
	0.1703	8.52	—	—	—	—	—	—

0.1846 g Salz *c* lieferten 0.3012 g CO_2 und 0.0870 g H_2O.

Analysen der beim Umkristallisieren des Salzes aus einem Gemenge von Chloroform und Benzol erhaltenen Verbindungen (vgl. oben S. 43), nämlich

1. des Pyridinsalzes einer Eisenchlorosäure und
2. des violetten Salzes Nr. 1

Analyse von 1.

0.1633 g Substanz lieferten 0.0397 g Fe_2O_3 = 17.00 % Fe
und 0.3067 g AgCl = 46.46 % Cl.

Hiernach verhält sich

Fe : Cl = 1 : 4.3.

Es geht hieraus hervor, dass es sich entweder um ein Gemenge oder um eine Verbindung der Pyridinsalze der Tetrachloro- oder Pentachloroferrisäure handelt:

$[FeCl_4]H$ und
$[FeCl_5]H_2$.

Analyse von 2.

0.2816 g Substanz verbrauchten 14.64 ccm 1/10 n.-HCl = 41.1 % Pyr; ber. sind 41.19 % Pyr (S. 41).

3. Rotviolettes Chlorid.

$$\left[\begin{matrix} Pyr_5 \\ Fe_4(ac)_4 \\ (acH)_3 \end{matrix}\right] Cl_8 .$$

Vgl. oben S. 24, 26 und 34.

Diese Verbindung erhielt ich, wie die beiden Chloride Nr. 1 und 2, aus Eisenchlorid, Acetylaceton und Pyridin in alkoholischer Lösung. Die Mengenverhältnisse der Komponenten in den Lösungen, aus denen er sich ausscheidet, ergeben sich aus der Tabelle auf S. 37. Bei den Versuchen, diese Verbindungen auch aus Ferriacetat, Ferriacetylacetonat oder Eisenoxyd darzustellen, begegnete ich ihm nicht.

Zur Darstellung verfährt man folgendermassen:

Man löst 3.2 g wasserfreies Eisenchlorid ($^2/_{100}$ Mole) in 50 ccm 96%igen Alkohol, fügt 6 g Acetylaceton ($^6/_{100}$ Mole) und 1.6 g Pyridin ($^2/_{100}$ Mole) hinzu und filtriert. Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz im Laufe mehrerer Tage aus.

Es bildet wie das vorhergehende Chlorid sehr schöne, schwarzglänzende Tafeln vom Umriss eines Rhomboids. Es lässt sich aus Alkohol unverändert umkristallisieren. Im übrigen verhält es sich wie oben S. 25 angegeben.

Zusammensetzung der Lösungen, aus denen die Verbindung sich ausschied (vgl. auch oben die Tabelle von S. 37).

	$FeCl_3$ Mol.	Acetylaceton Mol.	Pyridin Mol.
a.	1	2	1
b.	1	3	1
c.	1	4	1
d.	1	5	1
e.	Salz *d* aus Alkohol umkristallisiert.		
f.	1	2	2

Gefundene Prozente:

	Fe	Cl	Pyr	C	H
a)	14.36	18.01	25.3		
b)	14.01	18.02	24.8		
	14.02	17.75	25.3		
	14.25	18.03	25.5		
c)	14.14	18.05	25.2		
d)	14.37	17.81	24.3	44.93	5.02
e)	13.91	17.84	25.3		
f)	13.93	17.2	24.1		
Berechnet für $Fe_4(ac)_4(acH)_3Pyr_3Cl_8$ (1598.3):					
	13.97	17.75	24.73	45.05	4.86

Diesen Prozenten liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

	Substanz g	$^1/_{20}$ n.-$S_2O_3Na_2$ ccm	Fe_2O_3 g	Substanz g	$^1/_{10}$ n.-$AgNO_3$ ccm	AgCl g	Substanz g	$^1/_{10}$ n.-HCl ccm
a)	0.1359	6.83	—	0.2113	10.73	—	0.2457	7.85
b)	0.3779	—	0.0757	0.1717	—	0.1251	0.7410	23.24
	0.1293	6.49	—	0.1134	5.67	—	0.2082	6.67
	0.1804	9.16	—	0.1150	5.85	—	0.2148	6.94
c)	0.0855	4.33	—	0.1581	8.05	—	0.1570	5.00
d)	0.1946	10.02	—	0.1083	5.44	—	0.3008	9.25
e)	0.1111	—	0.0221	0.1111	—	0.0801	0.1362	4.36
f)	0.3364	16.78	—	0.1792	8.71	—	0.3193	9.66

0.1342 g Salz *d* ergaben 0.2211 g CO_2 und 0.0602 g H_2O.

4. Rotviolettes Tetrachlorid.

$$\left[Fe_4{}^{Pyr_4}_{(ac)_8}\right] Cl_4 .$$

Vgl. oben S. 24, 27 und 35.

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Lösung von Ferriacetylacetonat in alkoholischer Salzsäure und Pyridin im molekularen Verhältnis 1 : 3 : 3 aus.

Zur Darstellung löst man 3.5 g Ferriacetylacetonat ($^1/_{100}$ Mol) in 25 ccm absolutem Alkohol und fügt 15 ccm alkoholische Salzsäure ($^3/_{100}$ Mole) und 2.4 g Pyridin ($^3/_{100}$ Mole) hinzu. Das Chlorid kristallisiert im Laufe mehrerer Tage aus. Es lässt sich aus Alkohol nicht umkristallisieren. Die Verbindung bildet, wie die anderen Chloride, schwarzglänzende, kleine Täfelchen vom Umriss eines Rhomboids. Zerrieben ist sie dunkelbraunrot mit einem Stich ins Violette. Der Strich ist ebenso gefärbt. Unter dem Mikroskop zeigen die Täfelchen schwachen Dichroismus rot und violett.

Analysen.

0.2029 g Substanz verbrauchten 10.72 ccm $^1/_{20}$ n.-$Na_2S_2O_3$.
0.1280 g „ „ 3.42 ccm $^1/_{10}$ n.-$AgNO_3$.
0.2258 g „ „ 5.81 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.

$Fe_3(ac)_8Pyr_4Cl_4$ (1473.4):
Ber.: Fe 15.16, Cl 9,63, Pyr 21.46.
Gef.: Fe 14.75, Cl 9.45, Pyr 20.8.

5. Rotes Tetrachlorid.

$$\left|\begin{matrix} Pyr_3 \\ Fe_4(ac)_8 \\ acH \end{matrix}\right| Cl_4 .$$

Vgl. oben S. 24, 27, 35, 37.

Aus Lösungen von Eisenchlorid, Acetylaceton und Pyridin in den molekularen Verhältnissen 1 : 3 : 3 und 1 : 3 : 4 (vgl. oben S. 37 in der Tabelle) scheidet sich zunächst Ferriacetylacetonat aus und hierauf die in Rede stehende Verbindung.

Zur Darstellung löst man 3.2 g wasserfreies Eisenchlorid ($^2/_{100}$ Mole) in 50 ccm Alkohol, fügt 6 g Acetylaceton ($^6/_{100}$ Mole) und 4.8 g Pyridin ($^6/_{100}$ Mole) hinzu und filtriert. Aus dieser Lösung scheidet sich zuerst das in sechsseitigen, dicken, roten Tafeln kristallisierende Ferriacetylacetonat (S. *22*) aus; sobald sich bei diesem ausserdem schwarze Kristalle ansiedeln, filtriert man. Das Filtrat liefert nunmehr das Chlorid allein. Dieses kann nicht unverändert aus Alkohol umkristallisiert werden, vielmehr scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung das rotviolette Chlorid Nr. *2* aus.

Die Verbindung bildet schwarzglänzende, kleine, schmale Täfelchen vom Umriss eines Rhomboids. Zerrieben ist sie rein rot. Ebenso ist der Strich rot. Unter dem Mikroskop sind die Täfelchen rot durchscheinend ohne Dichroismus. Mit Rhodanlithium entsteht das weiter unten, S. 55, beschriebene Tetrarhodanid. In der Lösung in Pyridin verwandelt sich dieses Chlorid in das violette Chlorid Nr. 1.

Analysen.

a) Chlorid aus einer Lösung der Komponenten im Verhältnis von 1 Mol. Eisenchlorid : 3 Mol. Acetylaceton : 3 Mol Pyridin.

1. 0.2459 g Substanz verbrauchten 13.19 ccm $^1/_{20}$ n.-$Na_2S_2O_3$
   0.1786 g „ „ 4.92 „ $^1/_{10}$ n.-$AgNO_3$
   0.6423 g „ „ 13.03 „ $^1/_{10}$ n.-HCl
2. 0.2747 g „ „ 14.90 „ $^1/_{20}$ n.-$Na_2S_2O_3$
   0.4087 g „ „ 11.25 „ $^1/_{10}$ n.-$AgNO_3$
   0.7874 g „ „ 15.72 „ $^1/_{10}$ n.-HCl
3. 0.2193 g „ „ 11.75 „ $^1/_{20}$ n.-$Na_2S_2O_3$
   0.2851 g „ „ 7.58 „ $^1/_{10}$ n.-$AgNO_3$
   0.3890 g „ „ 8.23 „ $^1/_{10}$ n.-HCl
4. 0.2262 g „ „ 12.38 „ $^1/_{20}$ n.-$Na_2S_2O_3$
   0.1225 g „ „ 3.36 „ $^1/_{10}$ n.-$AgNO_3$
   0.3480 g „ „ 7.32 „ $^1/_{10}$ n.-HCl
5. 0.3595 g „ „ 19.03 „ $^1/_{20}$ n.-$Na_2S_2O_3$.

0.1334 g Salz a 1 ergaben 0.2357 g CO_2 und 0.0658 g H_2O.

b) Chlorid aus einer Lösung der Komponenten im Verhältnis von 1 Mol. Eisenchlorid : 3 Mol. Acetylaceton : 4 Mol Pyridin.

0.2191 g Substanz verbrauchten 11.78 ccm $^1/_{20}$ n.-$Na_2S_2O_3$
0.1711 g „ „ 4.55 „ $^1/_{10}$ n.-$AgNO_3$
0.3194 g „ „ 6.46 „ $^1/_{10}$ n.-HCl.

$Fe_4(ac)_8(acH)Pyr_3Cl_4$ (1494.3).

Ber.: Fe 14.95, Cl 9.49, Pyr 15.90, C 48.18, H 5.33

Gef.: a)
1. Fe 14.98, Cl 9.77, Pyr 16.0, C 48.19, H 5.52
2. „ 15.15, „ 9.54, „ 15.8,
3. „ 15.01, „ 9.47, „ 16.7,
4. „ 15.27, „ 9.72, „ 16.6,
5. „ 14.78.

b) „ 15.01, „ 9.43, „ 16.0,

Analyse des aus der alkoholischen Lösung dieser Verbindung auskristallisierten rotvioletten Chlorids Nr. 2 (S. 42).

0.1409 g Substanz lieferten 0.0276 g Fe_2O_3 = 13.7 % Fe und 0.0988 g AgCl = 17.35 % Cl.

0.2757 g „ verbrauchten 6.99 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl = 20.05 % Pyr.

Berechnet sind (S. 45):

Fe 13.83 %, Cl 17.52 %, Pyr 19.53 %.

Analyse des aus der Lösung in Pyridin erhaltenen violetten Chlorids Nr. 1 (S. 37).

0.1321 g Substanz verbrauchten 6.85 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl = 41.0 % Pyr.

6. Rotes Dichlorid.

$$\left[\begin{matrix} Pyr_3 \\ Fe_4(ac)_9 \\ (OH) \end{matrix}\right] Cl_2 .$$

Vgl. oben S. 24, 27, 35.

Aus Lösungen von Ferriacetylacetonat in alkoholischer Salzsäure, Pyridin und Alkohol, wenn diese in den molekularen Verhältnissen

	Ferriacetylacetonat	:	Salzsäure	:	Pyridin
	1	:	2	:	2
und	1	:	2	:	4

zueinander stehen, scheidet sich zunächst Ferriacetylacetonat aus und hierauf die in der Überschrift genannte Verbindung.

Zur Darstellung löst man 3.5 g Ferriacetylacetonat ($^1/_{100}$ Mol) in 25 ccm absolutem Alkohol und fügt 10 ccm alkoholische Salzsäure ($^2/_{100}$ Mole) sowie 1.6 g Pyridin ($^2/_{100}$ Mole) hinzu. Wenn auf dem zuerst auskristallisierenden roten Ferriacetylacetonat andere, schwarze Kristalle erscheinen, filtriert man. Das Filtrat liefert dann die Verbindung allein. Diese lässt sich aus Alkohol nicht unverändert umkristallisieren, man erhält vielmehr das rotviolette Chlorid Nr. 2 und Ferriacetylacetonat.

Die Verbindung bildet schwarzglänzende, kleine, schmale Täfelchen vom Umriss eines Rhomboids. Zerrieben ist dieses Chlorid rot. Ebenso ist der Strich gefärbt. Unter dem Mikroskop sind die Täfelchen rotdurchscheinend ohne Dichroismus. Aus der Lösung der Verbindung in Pyridin erhält man das violette Chlorid Nr. 1.

Analysen.

a) Verbindung aus der Lösung der Komponenten im Verhältnis von 1 Mol. Ferriacetylacetonat : 2 Mol. Salzsäure : 2 Mol. Pyridin.

0.1455 g Substanz ergaben 0.0330 g Fe_2O_3 und 0.0305 g AgCl. — 0.1797 g Substanz verbrauchten 3.71 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.

0.1757 g Salz a ergaben 0.3202 g CO_2 und 0.0960 g H_2O.

b) Verbindung aus der Lösung der Komponenten im Verhältnis von 1 Mol. Ferriacetylacetonat : 2 Mol. Salzsäure : 4 Mol. Pyridin.

0.1604 g Substanz ergaben 0.0358 g Fe_2O_3 und 0.0330 g AgCl. — 0.3380 g Substanz verbrauchten 7.0 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.

$Fe_4(ac)_9(OH)Pyr_3Cl_2$ (1439.4).

Ber.: Fe 15.52, Cl 4.93, Pyr 16.50, C 50.02, H 5.53
Gef.: a) Fe 15.87, Cl 5.18, Pyr 16.3, C 49,7, H 6.11
b) Fe 15.61, Cl 5.09, Pyr 16.4.

Analyse des beim Umkristallisieren der Verbindung aus Alkohol erhaltenen rotvioletten Chlorids Nr. 2 (S. 42).

0.1409 g Substanz ergaben 0.0276 g Fe_2O_3 = 13.7 % Fe und 0.0988 g AgCl = 17.35 % Cl. — 0.2757 g Substanz verbrauchten 7.0 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl = 20.05 % Pyr.

Analyse des beim Umkristallisieren aus Pyridin erhaltenen violetten Chlorids Nr. 1 (S. 37).

0.1160 Substanz verbrauchten 6.1 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl = 41.57 % Pyr.

7. Chloridrhodanid.

$$\left[Fe_4{}^{Pyr_8}_{(ac)_4}\right] {}^{Cl_4}_{(CNS)_4}.$$

Vgl. oben S. 30, 33, 35.

Dieses Chloridrhodanid erhält man aus dem violetten Chlorid Nr. 1 (S. 37) durch Umsetzung mit vier und acht Mol. Lithiumrhodanid in alkoholischer Lösung.

Zur Darstellung löst man 3.0 g violettes Chlorid ($^2/_{1000}$ Mole) in 40 ccm absolutem Alkohol in der Wärme und fügt eine Lösung von 1.04 g Lithiumrhodanid[1]) ($^{16}/_{1000}$ Mole) in

[1]) Das Lythiumrhodanid stellte ich dar durch Umsetzung von Bariumrhodanid, $Ba(CNS)_2 \cdot 3\ H_2O$, mit Lithiumkarbonat in geringem Überschuss. Das Filtrat verdampfte ich zur Trockne, wog das Lithiumrhodanid und löste es, da es hygroskopisch ist und einzelne Portionen schwer abzuwägen sind, in absolutem Alkohol zu einer Lösung bestimmten Gehaltes.

8 ccm Alkohol hinzu. Aus dieser Lösung scheidet sich das Chloridrhodanid allmählich aus. Man saugt es ab und wäscht es mit Alkohol.

Die Verbindung bildet strahlige Kristalldrusen von sehr schönem, grünem Oberflächenglanz. Zerrieben ist sie dunkelbraunrot, ebenso ist der Strich gefärbt. Unter dem Mikroskop sind kleine Splitterchen tiefrot durchscheinend ohne alles Violett. In Alkohol löst sich das Chloridrhodanid schwerer als das violette Chlorid; die Lösung ist tiefrot. In Wasser ist es sehr schwer löslich. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich mit der tief blutroten Farbe des Ferrirhodanids (S. 34).

Analysen.

Das Eisen wurde bei diesem Chloridrhodanid und bei den folgenden Rhodaniden aus salzsaurer oder salpetersaurer Lösung mit Ammoniak gefällt usw. Im Filtrat von der Eisenfällung wurde entweder das Chlor oder das Rhodan bestimmt. Zur Bestimmung des Chlors wurde das ammoniakalische Filtrat der ursprünglich salpetersauren Lösung mit Merckschem Perhydrol in mässigem Überschuss versetzt behufs Oxydation des Rhodans und sodann aus salpetersaurer Lösung das Chlor mit Silbernitrat gefällt. Zur Ermittlung des Rhodans wurde das ammoniakalische Filtrat der ursprünglich salzsauren Lösung gleichfalls mit Merckschem Perhydrol versetzt und die gebildete Schwefelsäure aus schwach salzsaurer Lösung mit Chlorbarium gefällt.

a) Chloridrhodanid aus dem violetten Chlorid Nr. 1 durch Umsetzung mit 4 Mol. Lithiumrhodanid.

0.3214 g Substanz ergaben 0.0627 g Fe_2O_3 und 0.1128 g AgCl. — 0.2253 g Substanz ergaben 0.0439 g Fe_2O_3 und 0.1301 g $BaSO_4$. — 0.2108 g Substanz verbrauchten 10.21 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.

b) Chloridrhodanid aus dem violetten Chlorid Nr. 1 durch Umsetzung mit 8 Mol. Lithiumrhodanid.

0.1771 g Substanz ergaben 0.0531 g Fe_2O_3 und 0.0612 g AgCl. — 0.1357 g Substanz ergaben 0.0269 g Fe_2O_3 und 0.0806 g $BaSO_4$. — 0.2645 g Substanz verbrauchten 12.90 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl. — 0.2194 g Substanz lieferten 0.3772 g CO_2 und 0.0852 g H_2O.

$Fe_4(ac)_4Pyr_8Cl_4(CNS)_4$ (1626.0).

Ber.: Fe 13.78, Cl 8.72, CNS 14.29, Pyr 38.89, C 47.23, H 4.22

Gef.: a) Fe 13.64, Cl 8.68, Pyr 38.3,
Fe 13.63, CNS 14.37,

b) Fe 13.86, Cl 8.55, Pyr 38.6, C 46.89, H 4.35
Fe 13.86, CNS 14.78,

8. Oktorhodanid.

$$\left[Fe_4{}^{Pyr_8}_{(ac)_4}\right](CNS)_8 .$$

Wenn man die alkoholische Lösung von einem Molekül des violetten Chlorids Nr. 1 (S. 37) mit 16 Mol. Lithiumrhodanid versetzt, scheidet sich das chlorfreie Oktorhodanid aus.

Zur Darstellung löst man 3.0 g violettes Chlorid ($^2/_{1000}$ Mole) in 40 ccm absolutem Alkohol und fügt eine Lösung von 2.08 g Lithiumrhodanid ($^{32}/_{1000}$ Mole) in 16 ccm Alkohol hinzu. Aus dieser Lösung scheidet sich die Verbindung allmählich aus. Sie besitzt in Beziehung auf Aussehen, Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie Verhalten gegen Säuren dieselben Eigenschaften wie das Chloridrhodanid Nr. 7 (S. 52).

Analysen.

1. 0.1031 g Substanz ergaben 0.0194 g Fe_2O_3.
   0.2200 g „ ergaben 0.2374 g $BaSO_4$.
   0.3460 g „ verbrauchten 15.59 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.
2. 0.1264 g „ ergaben 0.0237 g Fe_2O_3 und 0.1412 g $BaSO_4$.
   0.2297 g „ verbrauchten 10.43 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.
3. 0.1388 g „ ergaben 0.0264 g Fe_2O_3 und 0.1492 g $BaSO_4$.
   0.2012 g „ verbrauchten 9.46 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.
4. 0.1217 g „ ergaben 0.0228 g Fe_2O_3.
   0.2821 g „ verbrauchten 13.01 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.
   0.1799 g „ ergaben 0.3117 g CO_2 und 0.0649 g H_2O.

$Fe_4(ac)_4Pyr_8(CNS)_8$ (1716.5).

Ber.: Fe 13.01, CNS 27.07, Pyr 36.84, C 47.54, H 3.99

Gef.: 1. Fe 13.15, CNS 26.80, Pyr 35.6, C 47.25, H 4.04
2. Fe 13.12, CNS 27.76, Pyr 35.9,
3. Fe 13.30, CNS 26.10, Pyr 37.2,
4. Fe 13.14, Pyr 36.5,

9. Tetrarhodanid.

$$\left[Fe_4 \begin{matrix} Pyr_4 \\ (ac)_8 \end{matrix}\right] (CNS)_4 .$$

Vgl. oben S. 30, 34, 35.

Diese Verbindung erhält man einmal aus dem rotvioletten Oktochlorid Nr. 2 und dem roten Tetrachlorid Nr. 5 durch Einwirkung von 4, 8 oder 16 Mol. Lithiumrhodanid in alkoholischer Lösung (vgl. oben S. 30), sodann aus Ferriacetat durch Einwirkung von Barium-, Magnesium- oder Lithiumrhodanid, Acetylaceton und Pyridin. Die Mengenverhältnisse sind unten S. 56 unter „Analysen“ angegeben.

Zur Darstellung aus dem rotvioletten Oktochlorid Nr. 2 (S. 42) löst man von diesem 3,2 g ($^2/_{1000}$ Mole) in 40 ccm Alkohol und fügt eine Lösung von 2.08 g Lithiumrhodanid ($^{32}/_{1000}$ Mole) in 16 ccm absolutem Alkohol hinzu. Aus dieser Lösung kristallisiert das Tetrarhodanid allmählich aus.

Zur Darstellung des Rhodanids vom Ferriacetat[1]) aus löst man hiervon 2.2 g ($^1/_{100}$ g Atom Fe) in einem Gemenge von 40 ccm absolutem Alkohol, 1 g Acetylaceton ($^1/_{100}$ Mol) und 2.4 g Pyridin ($^3/_{100}$ Mole) durch Erhitzen am Rückflusskühler, fügt eine alkoholische Lösung von 4.6 g $Ba(CNS)_2 . 3H_2O$ ($^{1.5}/_{100}$ Mole) hinzu und filtriert. Aus dieser Lösung scheidet sich das Tetrarhodanid allmählich aus. Von etwas mit auskristallisiertem Bariumacetat wird es durch rasches Waschen mit 50%igem Alkohol befreit. Will man ein anderes der unten für die Bildung der Verbindung angegebenen Mengenverhältnisse oder statt Barium-

[1]) Vgl. Anmerkung 2 oben S. 38.

rhodanid Lithium- oder Magnesiumrhodanid[2]) anwenden, so verfährt man entsprechend.

Im Aussehen und den übrigen Eigenschaften gleicht dieses Tetrarhodanid den beiden vorhergehenden Verbindungen.

Analysen.

Zusammensetzung der Lösungen, aus denen die Verbindung sich ausschied.

		Chlorid Nr. 2 Mol.	LiCNS Mol.	
	I.	1	4	
	II.	1	8	
	III.	1	16	
		Chlorid Nr. 5		
	IV.	1	8	
	Ferriacetat Atome Fe	Acetylaceton Mol.	Pyridin Mol.	$Ba(CNS)_2 . 3 H_2O$ Mol.
a)	1	1	3	$1^1/_2$
b)	1	2	1	$1^1/_2$
c)	1	2	2	$1^1/_2$
d)	1	3	1	$1^1/_2$
e)	1	3	2	$1^1/_2$
f)	1	3	3	$1^1/_2$
				$Mg(CNS)_2$
g)	1	2	2	$1^1/_2$
				LiCNS
h)	1	2	2	$1^1/_2$

Gefundene Prozente.

	Fe	CNS	Pyr	C	H
I.	14.27	14.81	20.4	—	—
II.	14.11	14.87	21.5	48.71	5.05
II.	14.41	14.48	—	—	—
III.	14.41	15.27	21.6	49.15	5.11
IV.	14.12	14.83	—	48.78	4.90

[2]) Zur Darstellung des Magnesiumrhodanids erhitzt man eine wässerige Lösung von Ammoniumrhodanid mit überschüssiger Magnesia, bis sämtliches Ammoniak vertrieben ist, filtriert vom ungelösten Magnesiumhydroxyd ab und verdampft dann das Filtrat zur Trockne.

	Fe	CNS	Pyr.	C	H
a)	14.45	15.09	20.4	—	—
b)	14.48	14.99	20.8	—	—
c)	14.60	15.29	21.6	—	—
d)	14.41	14.96	—	—	—
e)	14.41	15.04	20.9	—	—
f)	14.65	15.26	21.4	—	—
g)	14.26	15.14	20.3	—	—
h)	14.26	14.46	20.6	—	—
	Berechnet für $Fe_4(ac)_8Pyr_4(CNS)_4$ (1563.9):				
	14.28	14.86	20.22	49.10	4.90

Diesen Prozenten liegen folgende Bestimmungen zugrunde:

	Subst.	Fe_2O_3	Subst.	$BaSO_4$	Subst.	1/10 n.-HC
	g	g	g	g	g	ccm
I.	0.2411	0.0492	0.2411	0.1435	0.3192	8.22
II.	0.1100	0.0222	0.1404	0.0839	0.1776	4.84
	0.2121	0.0437	0.2121	0.1234	—	—
III.	0.1257	0.0259	0.1525	0.0947	0.2580	7.04
IV.	0.1719	0.0347	0.1719	0.1024	—	—
a)	0.1520	0.0314	0.1520	0.0922	0.3211	8.28
b)	0.1690	0.0350	0.1690	0.1018	0.4800	12.63
c)	0.1554	0.0325	0.1554	0.0955	0.3347	9.14
d)	0.1477	0.0304	0.1477	0.0886	—	—
e)	0.1492	0.0308	0.1583	0.0956	0.3946	10.48
f)	0.1585	0.0332	0.1585	0.0972	0.2742	7.42
g)	0.2100	0.0428	0.2472	0.1506	0.6748	17.33
h)	0.2496	0.0509	0.2496	0.1450	0.5282	13.82

0.1815 g Salz II lieferten 0.3242 g CO_2 und 0.0820 g H_2O
0.2760 g „ III „ 0.4974 g „ „ 0.1261 g „
0.2390 g „ IV „ 0.4275 g „ „ 0.1046 g „

10. Dirhodanid.

$$\left[\begin{matrix} Pyr_8 \\ Fe_4(ac)_8 \\ O \end{matrix}\right](CNS)_2 .$$

Vgl. oben S. 31, 35.

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Lösung von Ferriacetat und Ammoniumrhodanid in Ace-

tylaceton und Pyridin im molekularen Verhältnis 1 : 3 : 3 : 5 aus.

Man löst 2.2 g Ferriacetat ($^1/_{100}$ g Atom Fe) in einem Gemenge von 3 g Acetylaceton ($^3/_{100}$ Mole), 4 g Pyridin ($^5/_{100}$ Mole) und 50 ccm absolutem Alkohol durch Erhitzen am Rückflusskühler, lässt erkalten und giesst diese Lösung in eine solche von 2,3 g Rhodanammon ($^3/_{100}$ Mole) in 10 ccm absolutem Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich das in der Überschrift genannte Rhodanid allmählich aus. Man wäscht es mit Alkohol und trocknet es über Schwefelsäure.

Strahlige Kristalldrusen mit grünem Oberflächenglanz. Zerrieben ist das Rhodanid dunkelbraunrot, ebenso ist der Strich gefärbt. Im übrigen besitzt es die Eigenschaften der anderen Rhodanide (S. 32).

Analysen.

1. 0.2864 g Substanz ergaben 0.0638 g Fe_2O_3 und 0.0953 g $BaSO_4$.
   0.5698 g „ verbrauchten 15.27 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.
2. 0.2080 g „ ergaben 0.0453 g Fe_2O_3 und 0.0671 g $BaSO_4$.
   0.4858 g „ verbrauchten 13.39 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.
   0.2904 g „ lieferten 0.5415 g CO_2 und 0.1360 g H_2O.

$Fe_4(ac)_5OPyr_4(CNS)_2$ (1464.3).

Ber.: Fe 15.25, CNS 7.93 Pyr 21.59, C 50.81, H 5.23
Gef.: „ 15.58, „ 8.28, „ 21.2
„ 15.23, „ 8.03, „ 21.7, „ 50.85, „ 5.24

11. Rhodanidacetat.

$$\left[\begin{matrix} Pyr_4 \\ acac \\ Fe_4(CH_3COO)_5 \\ O \end{matrix}\right] (CNS)_3 .$$

Vgl. oben S. 31, 35.

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Lösung von Ferriacetat und Ammoniumrhodanid in Acetylaceton und Pyridin im molekularen Verhältnis 1 : 3 : 1 : 5 aus.

Man löst 2.2 g Ferriacetat ($^1/_{100}$ g Atom Fe) in einer Mischung von 1 g Acetylaceton ($^1/_{100}$ Mol), 4 g Pyridin ($^5/_{100}$ Mole) und 50 ccm absolutem Alkohol durch Erhitzen am Rückflusskühler und giesst die erkaltete Lösung in eine solche von 2.3 g Rhodanammon ($^3/_{100}$ Mole) in 10 ccm absolutem Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich der in der Ueberschrift genannte Körper in einheitlichem Zustande in schwarzbraunen Krusten aus. Zerrieben ist er dunkelbraunrot. In Alkohol, Pyridin, Chloroform, Benzol und Aether löst er sich verhältnismässig leicht mit dunkelroter Farbe.

Analysen.

Eine direkte Bestimmung von Essigsäure und Acetylaceton nebeneinander konnte ich nicht ausfindig machen. Die Essigsäure herauszudestillieren und zu titrieren ist nicht möglich, da hierbei das Acetylaceton mit übergeht, und als schwache Säure gar nicht wenig Alkali verbraucht (Indikator: Phenolphthalein), wie ich mich durch blinde Versuche überzeugte. Es wurden daher Acetylaceton und Essigsäure aus den bei der Verbrennung gefundenen Kohlenstoffprozenten indirekt berechnet, unter der Annahme, dass die Differenz von Hundert und der Summe der Prozente des Eisens, Pyridins und des Rhodans lediglich aus Acetylaceton und Essigsäurerest besteht. Auf diese Weise ergab sich die der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung. Aus dieser Formel geht hervor, dass diese Differenz nicht bloss aus Acetylaceton und Essigsäure, sondern auch aus Sauerstoff besteht. Aber der Sauerstoffgehalt ist so klein, dass er bei der Berechnung nicht ins Gewicht fällt.

1. 0.2328 g Substanz ergaben 0.0654 g Fe_2O_3 und 0.1378 g $BaSO_4$.
   0.2148 g „ verbrauchten 7.53 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.
2. 0.1341 g „ ergaben 0.0378 g Fe_2O_3 und 0.0822 g $BaSO_4$.
   0.4040 g „ verbrauchten 14.23 ccm $^1/_{10}$ n.-HCl.
   0.1746 g „ lieferten 0.2584 g CO_2 und 0.0621 g H_2O.
   0.1043 g „ lieferten 0.1556 g CO_2.

$Fe_4(acac)O(CH_3COO)_5Pyr_4(CNS)_3$ (1122.8).

Ber.: Fe 19.89, CNS 15.52, Pyr 28.15, C 40.60, H 3.68
Gef.: 1. „ 19.65, „ 14.73, „ 27.7, „ 40.69
2. „ 19.71, „ 15.26. „ 27.8, „ 40.36 „ 3.98